BHS II D 94-5

Bayer. die Berg-, Hütten- und Salzwerke Aktiengesellschaft
Bibliothek:
Gruppe: II J
B Nr. 94

Handbuch
der
angewandten Chemie

von

J. Dumas,

Mitglied der königl. Akademie der Wiſſenſchaften, Profeſſor der philoſophiſchen Fakultät an der Univerſität, Repetitor an der polytechniſchen Schule, Gründer und Profeſſor der Central-Gewerbſchule in Paris, korreſpondirendem Mitglied der Akademie der Wiſſenſchaften in Berlin und in Turin, Mitglied der philomathiſchen Geſellſchaft in Paris, der phyſikaliſchen Geſellſchaft in Genf, der Schweizeriſchen Geſellſchaft für Naturwiſſenſchaften ꝛc.

Für
technische Chemiker, Künſtler, Fabrikanten und Gewerbtreibende überhaupt.

Aus dem Franzöſiſchen überſetzt und mit Anmerkungen verſehen
von
Gottl. Alex und Friedr. Engelhart.

Fünfter Band.

BIBLIOTHEK DER K.B.GENERAL BERG W. U.SALINEN ADMINISTR.

Nürnberg, 1837.
Bei Johann Leonhard Schrag.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Indem wir die Ueberſetzung des fünften Bandes hiermit dem Publikum übergeben, haben wir anzuzeigen, daß zu unſerer großen Betrübniß der Bearbeiter dieſes Werkes Herr Doctor Engelhart durch den Tod abgerufen worden iſt. Zugleich halten wir uns verpflichtet, aus dem Jahresbericht der Nürnberger techniſchen Lehranſtalten, die von dem Vorſtande Herrn Scharrer verfaßte biographiſche Skizze unſeres zu früh verſtorbenen Freundes hier mitzutheilen.

Dr. Johann Friedrich Philipp Engelhart, Profeſſor der Chemie an der polytechniſchen und Kreis-Landwirthſchafts- und Gewerbsſchule in Nürnberg, wurde geboren am 16. Februar 1797 in dem Pfarrdorfe Wildenſtein bei Crailsheim (Würtemberg). Sein Vater, ein kenntnißreicher Landgeiſtlicher, nun Pfarrer in Bach, Landgerichts Nürnberg, war nicht nur ſein Erzieher, ſondern auch bis zu ſeinem 13ten Lebensjahr ſein alleiniger Lehrer, der ihn in den Lehrgegenſtänden der lateiniſchen Schule, zur Vorbereitung für das Gymnaſium, und in den neuen Sprachen unterrichtete. — Schon in dem Knaben zeigte ſich ein ernſter Sinn und ein innerer, mit beharrlichem Fleiße verbundener Trieb zum Studium der Naturwiſſenſchaft. —

Nachdem er ein Jahr lang das ehemals in Nürnberg beſtandene Realinſtitut beſucht hatte, trat er in eine angeſehene Material- und Droguerіewaaren-Handlung in Nürnberg, in welcher er 3½ Jahre als Lehrling und eben ſo lange als Commis zur vollſten Zufriedenheit ſeines Principals diente, und ſich als Magazinier, der die Empfangnahme, Unterſuchung und Verpackung der Waaren zu beſorgen hatte, ſehr gründliche und umfaſſende Kenntniſſe in dem großen Gebiete des Material- und Droguerie-Waarenfaches, namentlich in allen Gattungen und Qualitäten von Rohſtoffen und in der chemiſchen Produktenkunde, erwarb, ſo daß er als einer der ausgezeichnetſten Waarenkenner in Nürnberg allgemein galt.

Doch die Waarenkunde genügte ihm nicht; ſein forſchender Geiſt trieb ihn an, in die Beſchaffenheit der Produkte und Rohſtoffe tiefer einzudringen und ihre chemiſche Verarbeitung kennen zu lernen. Er führte daher den ſchon frühzeitig gefaßten Vorſatz aus, die Univerſität Erlangen zu beziehen, und ſich dem Studium der Naturwiſſenſchaft ganz zu widmen. Während ſeines Aufenthalts in Nürnberg hatte er ſich immer an Jünglinge und Männer wiſſenſchaftlichen Sinnes und Strebens angeſchloſſen, ſeine Erſparniſſe zum Ankauf wiſſenſchaftlicher Werke und ſeine Freiſtunden zu deren Studium verwendet, ſo daß er gut vorbereitet die wiſſenſchaftliche Laufbahn betreten konnte.

Welche Aufnahme er in Erlangen fand, können wir nicht beſſer als mit unſers Kaſtner's eigenen Worten ſchildern: „Bald darauf (Michaelis 1820) als ich in Erlangen meine Vorträge, und zwar die öffentlichen über Encyclopädie der geſammten Naturwiſſenſchaft, eröffnet hatte, meldete ſich zu meinen Vorleſungen über Phyſik und ſpäter über Chemie ein junger Mann von ſehr für ſich einnehmendem Aeußern, deſſen offenes freundliches Angeſicht und deſſen Treuherzigkeit und Beſcheidenheit verrathender Blick mich auffallend an

meinen brüderlich geliebten Freund Dr. Tiarks (der leider! nun auch, im laufenden Jahre, ſchon heimgegangen iſt) erinnerten, und den ich ſchon darum gleich im erſten Augenblicke ungemein lieb gewann. Aber ſchon wenige Wochen reichten bei mir hin, zu dieſer Liebe hohe Achtung zu geſellen, und noch im Laufe des erſten Studienſemeſters den trefflichen jungen Mann ins Herz zu ſchließen."

Nach einem zweijährigen Aufenthalt in Erlangen wurde Engelhart durch ſeinen Freund und Lehrer Kaſtner dem Inhaber einer bedeutenden chemiſchen Fabrik, als Hauslehrer deſſen Sohnes, vorzüglich zum Unterricht in der Phyſik und Chemie, empfohlen. Er nahm die Stelle an, und nach Verfluß eines Jahres begleitete er ſeinen Zögling auf die Univerſität in Göttingen (1823), wo er auf Kaſtner's Empfehlung bei Profeſſor Stromeyer wohlwollende Aufnahme fand, ſpäterhin deſſen Aſſiſtent wurde, und hier durch ſeine Verſuche über das Färbende im Blute, welche er in einer gedruckten Abhandlung: „de vera materiae sanguini purpureum colorem impertientis natura" (Göttingen 1825) darlegte, den erſten Preis bei der mediciniſchen Fakultät (die große goldene Medaille) gewann. Durch dieſe Preisſchrift zog er die Aufmerkſamkeit der königlich bayeriſchen Staatsregierung ſowohl, als des Magiſtrats der Stadt Nürnberg, auf ſich. Er wurde mit Stipendien aus der Staatskaſſe und aus den ſtädtiſchen Fonds in Nürnberg unterſtützt, und zugleich erkannte der Magiſtrat in ihm den rechten Mann für einen Lehrſtuhl der Phyſik und Chemie, den derſelbe an den techniſchen Lehranſtalten Nürnberg's zu errichten beſchloſſen hatte, nachdem Se. Majeſtät der König, ſogleich nach der Thronbeſteigung zur ſelbigen Zeit, die erforderlichen Mittel zur Vervollſtändigung dieſer Anſtalten bewilliget hatten. —

Die philoſophiſche Fakultät der Univerſität Erlangen ertheilte ihm, auf Kaſtner's Antrag, die Würde eines Dok-

tors der Philoſophie (3. November 1825) „propter sagacitatem atque experientiam in chemia et theoretica et practica, quam specimina hactenus ab ipso edita redolent.“

Im Herbſt 1825 begab ſich Engelhart nach München, wo er, unter der Leitung des Hofraths Vogel, in dem chemiſchen Laboratorium der königl. Akademie der Wiſſenſchaften ſechs Monate ſehr thätig und nützlich arbeitete. Durch die ihm in Nürnberg eröffneten Ausſichten ermuthiget, gieng er in dem darauf folgenden Frühjahr (1826) nach Stockholm, woſelbſt er von Berzelius ſehr wohlwollend aufgenommen und von demſelben, während ſeines fünfzehnmonatlichen Aufenthalts in Stockholm, als Aſſiſtent verwendet wurde. Auch dieſes großen Chemikers Freundſchaft wußte Engelhart in hohem Grade zu gewinnen und zu erhalten. Die Verbindung zwiſchen ihnen wurde durch beſtändigen Briefwechſel fortgeſetzt, und noch wenig Wochen vor ſeinem Tode wurde der ſterbende Blick des dankbaren Schülers durch einen Brief des Lehrers und Freundes erheitert. In der Mitte des Jahres 1827 gieng Engelhart über Dänemark und die Niederlande nach Paris und gelangte dort bald zur vertrauten Bekanntſchaft mit den berühmten Chemikern Dumas und D'Arcet. Letzterer machte ihm ſogar, unter ſehr vortheilhaften Bedingungen, den Antrag, deſſen Sohn auf einer von der franzöſiſchen Staatsregierung angeordneten wiſſenſchaftlichen Reiſe nach Egypten zu begleiten, was jedoch Engelhart, wegen der ihm in Nürnberg eröffneten Ausſichten, ablehnte. [1]) — Durch weitere Unterſtützung des Magiſtrats [2]) und der Geſellſchaft zur Beförderung vaterländiſcher Induſtrie in Nürnberg wurde Engelhart in den Stand geſetzt, ſeinen Aufenthalt in Paris bis im April 1829 zu verlängern, zu welcher Zeit er mit einem reichen Schatz von Kenntniſſen und Erfahrungen nach Nürnberg zurückkehrte, um die ihm verliehene Lehrſtelle der Phyſik und Chemie an der polytech-

niſchen Schule daſelbſt anzutreten, nachdem er einen an die Hochſchule Baſel erhaltenen, nicht minder vortheilhaften und ehrenvollen, Ruf abgelehnt hatte. — Sein Wirken an der neuen, eines chemiſchen Laboratoriums ermangelnden, Anſtalt war anfangs um ſo ſchwieriger, als er noch keine gehörig vorbereiteten Schüler fand, aber um ſo einflußreicher, als ſeine Vorleſungen in den erſten Jahren von einem großen Theil der, nach höherer Ausbildung ſtrebenden, jüngern Schullehrer und andern Freunden der Naturwiſſenſchaft mit anhaltendem Fleiß beſucht und dadurch Sinn und Liebe dafür erweckt und verbreitet wurden. — Sein Vortrag war einfach, ſchmucklos, logiſch, zweckgemäß und ganz geeignet, Liebe und Eifer für die Wiſſenſchaft zu wecken und zu nähren. Pünktlich und gewiſſenhaft, ließ er ſich durch nichts *abhalten*, ſeinen Lehrberuf unausgeſetzt treu zu erfüllen. — Sorgfältig bewachte er das Betragen ſeiner Schüler in und außer der Schule, behandelte mit Auszeichnung den Fleißigen, ermunterte den Trägen, unterſtützte thätig den Mittelloſen. Bereitwillig entgegenkommend ertheilte er wohlerwogenen Rath in ſeinem Fache Jedem, der ſich an ihn wandte, was häufig geſchah. Mit Bienenfleiß wußte er jede im Gebiet der Naturwiſſenſchaft hervorgebrochene neue Blüthe auszubeuten. Sein vorzügliches Beſtreben war auf die Befruchtung der praktiſchen Gewerbsſphäre durch Kunſt und Wiſſenſchaft, auf Gemeinnützigkeit, gerichtet. Er war es der aus Schweden das Modell eines ſehr zweckmäßig conſtruirten Stubenofens mitbrachte, und auf ſeine Veranlaſſung wurden viele hunderte dieſer durch Erfahrung bewährten Oefen hier hergeſtellt, wodurch doppelt ſo viele Klafter Holz jährlich erſpart werden. — Die zunehmende Theuerung der Brennmaterialien machte ihn um die Zukunft, beſonders in induſtrieller Hinſicht, ſehr beſorgt. Jede zweckwidrige Feuerungseinrichtung in Häuſern, Werkſtätten und Fabriken erfüllte ihn mit Unwillen und erregte ſeinen ſtrengen Tadel. Noch kurz vor ſeinem Tode äußerte er in einer Unterredung

mit ſeinem Vorſtande, wie wünſchenswerth es ſey, einen der talentvollern Schüler der polytechniſchen Schule zum speziellen Studium der Pyrotechnik zu veranlaſſen und ihn, nach Vollendung der erforderlichen Vorſtudien, ins Ausland zu ſenden, bloß zu dem Zweck, um die verſchiedenen pyrotechniſchen Einrichtungen und die Verwendung der verſchiedenen Brennſtoffe, in ökonomiſcher und induſtrieller Beziehung, an Ort und Stelle kennen zu lernen, ihre Vorzüge oder Mängel zu erforſchen und durch Vergleichung nützliche Reſultate für die Anwendung zu gewinnen. — Gewiß ein ſehr beherzigungswerther Gedanke, der ſeinem Urheber zur Ehre gereicht! — Seine Spaziergänge und Erholungsreiſen zu Fuße waren immer mit einem nützlichen Zweck verbunden; beſonders richtete er dabei ſeinen Blick in die geognoſtiſchen Verhältniſſe des Terrains, das er durchwanderte, und kehrte nie ohne irgend eine Ausbeute ſeiner Forſchungen zurück. — Das Studium der Mineralogie, insbeſondere aber der Geognoſie, betrieb er mit vorzüglicher Neigung, wozu Hausmann's Vorträge in Göttingen den Grund gelegt hatten. Er war ein ſehr treuer Haushalter ſeiner Zeit. Im Winter wie im Sommer gieng er Morgens 5 Uhr, oft noch früher, an die Arbeit, und bis 9 Uhr, wo er täglich ſeine Vorleſungen begann, hatte er faſt ſchon ein Tagwerk mit ausdauerndem Fleiß vollendet. Seit ſieben Jahren hatte ihn ſeine meiſterhafte, mit wichtigen Anmerkungen bereicherte, Überſetzung des Handbuchs der techniſchen Chemie von Dumas (Nürnberg bei J. L. Schrag), das er bis zur Vollendung des fünften Bandes brachte, vorzüglich beſchäftiget. Sein auf dem Titel als Mitüberſetzer genannter Freund, der Bergmeiſter Alex in Lauchhammer, konnte ſeines Berufs, als Director der Gräflich Einſiedel'ſchen Eiſenwerke, wegen, nur wenig Theil an dieſer mehr als 240 Druckbogen in groß 8. umfaſſenden Arbeit nehmen. — Er lieferte vom Anfang an mancherlei intereſſante Beiträge zu Kaſtner's Archiv für die geſammte Naturlehre (Nürnberg bei

J. L. Schrag). Seinen, im II. Bande desſelben aufgenommenen, erſten wiſſenſchaftlichen Unterſuchungen folgten bald in den ſpätern Bänden mehrere, abwechſelnd mit Ueberſetzungen ſchwediſcher, theils gedruckter theils als Manuſcript von den Autoren (Berzelius, Moſander, Rudberg u. m. A.) ihm mitgetheilter Abhandlungen. Im II. Bande S. 486. Unterſuchung einer rhomboedriſchen ſchwefelſauren Thonerde. S. 120. Rüge eines an Stromeyer begangenen Plagiats. VI. S. 84. Vorläufige Nachricht von Verſuchen über das Blutroth. S. 337—364. Die Abhandlung über das Färbende im Blute ſelbſt (Auszug aus der oben genannten gekrönten Preisſchrift). XI. 1—77. Berzelius Abhandlung über den Indigo (Ueberſetzung der ſchwediſchen Handſchrift des Verfaſſers). XI. Meteorol. Beobachtungen, angeſtellt im Winter 18$\frac{26}{27}$, ſo wie mehrere Ueberſetzungen und briefliche Notizen in den folgenden Bänden des Archivs. Im XXV. Band S. 174. daſelbſt theilte er Bemerkungen mit, über Nürnbergs Umgegend in geognoſtiſcher Hinſicht, und im XXVI. Band S. 397, gemeinſchaftlich mit dem Kaufmann Neſtmann in Nürnberg, über ſogenannte Hexenringe. Kaſtner dedicirte ſeinem geliebten von ihm tief betrauerten Freunde den XXVI. Band des Archivs. Noch während ſeines Aufenthalts in Paris hatte er eine intereſſante Schrift: Dalmann, J. W., Ueber die Palaeaden oder die ſogenannten Trilobiten, in 4. mit 6 Kupfern (Nürnberg bei Schrag 1828) aus dem Schwediſchen überſetzt. Er ſtand mit vielen Gelehrten des In- und Auslandes in wiſſenſchaftlichem Briefwechſel und ſein Verluſt wird in Stockholm, Paris u. a. O. nicht minder ſchmerzlich empfunden werden, als in Nürnberg. — Kurz vor ſeinem Tode wurde ihm durch den Naturforſcher Hermann von Mayer in Frankfurt am Main ein Denkmal in der Wiſſenſchaft geſetzt, indem derſelbe ein überaus intereſ-

ſantes unbeſtimmtes Reptil nach ihm Plateosaurus Engelharti benannte. —

Faſt könnte man dem Verſtorbenen den Vorwurf machen, daß er ſich zu ſehr angeſtrengt, ſich faſt gar keine geſellſchaftliche Erholung gegönnt, und ſeiner Körperkraft, welche er durch den Gebrauch von Flußbädern bis in den Spätherbſt hinein und durch Fußreiſen zu ſtählen ſuchte, zu viel zugemuthet habe. In den letzten zwei Jahren litt er an aſthmatiſchen Beſchwerden, glaubte aber ſolche durch kalte Bäder beſeitiget zu haben; ſein krankhaftes Ausſehen ließ jedoch nichts Gutes ahnen. Dennoch arbeitete er, in und außer der Schule, mit gewohntem unabläßlichen Fleiß. Selbſt als die in dieſem Frühjahr herrſchende Grippe auch ihn befallen und ſein Unwohlſeyn in hohem Grade vermehrt hatte, konnte er nur durch ausdrückliche Weiſung ſeines Vorſtandes bewogen werden, ſeine Lehrvorträge an den Schulen einzuſtellen und ſich zu ſchonen. Die Feſſeln des Krankenlagers umſchlangen ihn, um ihn in das Grab zu führen, gerade in dem Augenblick, wo er im Begriff ſtand, das ganz nach ſeinen Wünſchen neu eingerichtete Laboratorium und die übrigen ihm zugewieſenen neuen, bequemen Räume ſeiner erweiterten Wirkſamkeit zu beziehen, nach denen er ſich ſeit ſieben Jahren ſo ſehr geſehnt hatte. —

Nach einem vierwöchentlichen Krankenlager entſchlief er in den Armen ſeiner Gattin, der er ſchon als Jüngling Treue gelobt und unwandelbar gehalten hatte, mit Hinterlaſſung einer unmündigen Tochter, am 9. Juni dieſes Jahrs mit frommer Ergebung in des Herrn Willen. — Der ärztliche Obduktionsbericht documentirte mehrere eingewurzelte innerliche Abnormitäten, welche jedenfalls ſeinen frühen Tod zur Folge haben mußten. Seine irdiſche Hülle wurde unter zahlreicher Begleitung von Freunden, Collegen und Schülern

auf dem St. Rochus-Kirchhof in der mit Nr. 291 bezeichneten Ruheſtätte (welche Dankbarkeit und Freundſchaft noch mit einem einfachen aber dauernden Denkmal bezeichnen werden) der Erde übergeben. Seinem zur Quelle alles geiſtigen Lebens und Wirkens eingegangenen Geiſte iſt nun ein höheres und größeres Gebiet der Forſchungen aufgeſchloſſen, und die Räthſel der Naturproceſſe, deren Löſung er Dieſſeits ſo eifrig verſuchte, ſind ihm nun Dort keine mehr. — Möge dieſe Skizze ſeines Bildes und Lebens nicht bloß zur Anerkenntniß und zum Andenken ſeiner ſegensreichen Wirkſamkeit, ſondern auch Lehrenden und Lernenden zum Vorbilde dienen.

Zuſätze zu Seite VI, Zeile 27 und 28.

Zuſatz 1.) Engelhart hatte es ſich überhaupt während ſeiner Ausbildungszeit zur Aufgabe gemacht, aus den Quellen, wo er ſeinen Durſt nach Erweiterung von *Kenntniſſen* ſtillen konnte, ſelbſt zu ſchöpfen, und, obgleich ganz ohne eigenes Vermögen, ſuchte er doch die pekuniären Mittel zur Erreichung ſeiner Zwecke ſich zu verſchaffen. Inſonderheit war es Herr Schrag, der ſtets bereitwillig ihm entgegen kam, ſobald es ihm an Mitteln fehlte, einen ſeiner Lieblingswünſche zu erfüllen. Mit Hülfe dieſes Freundes war es ihm möglich, die berühmteſten Chemiker Deutſchlands, Berzelius in Stockholm, d'Arcet, Gay-Luſſac ꝛc. in Paris ꝛc. zu beſuchen. So wie mit der Zeit wußte Engelhart auch mit den Geldmitteln zu wirthſchaften; nur durch gänzliches Verzichtleiſten auf alle Be-

quemlichkeiten und große Entſagungen war es mög-
lich, mit ſo wenig Geldmitteln ſo viel auszurichten.

Zuſatz 2.) Die wirkſame Fürſprache des Herrn Schar-
rer, der ihn ganz erkannte und väterlich für ihn
ſorgte, hat mir der Verſtorbene oft mit tief gefühl-
tem Dank gerühmt.

Alex.

Inhalt des fünften Bandes.

Handbuch der angewandten Chemie. Achtes Buch. *)

Vorwort über die organiſchen Subſtanzen . . Seite 3

I. Kapitel. Elementar-Analyſe der organiſchen Körper . 5
Beſtimmung des Stickſtoffs 19
— — Waſſerſtoffs 21
— — Kohlenſtoffs 25

II. Kapitel. Beſtimmung der relativen Atomzahl, welche eine organiſche Subſtanz enthält 32
Säuren 32
Baſen 42
Neutrale Körper 44
Dichtigkeit der Dämpfe 45
Atomgewicht der Eſſigſäure 55
— — — Benzoeſäure 57
— — des Morphins 59
— — — Kamphers 61
— — — Stearins 64
— — — Chlorals 66
— — — Salicins 70

III. Kapitel. Allgemeine Betrachtungen über die Theorie der Miſchung organiſcher Körper 72
Theorie der Amide 82
— — Äther 87
— — Subſtitution 97
— — Benzoylverbindungen 102
— — pyrogenen Subſtanzen . . . 107

*) Aus Verſehen beginnt dieſer Band wieder mit der Überſchrift „Siebentes Buch" und es ſoll dafür heißen: „Achtes Buch."

)(

Seite

IV. Kapitel. Flüchtige organiſche Säuren . . . 111
Sauerkleeſäure 111
Sauerkleeſaure Salze 118
Oxamid 127
Honigſteinſäure 130
Honigſteinſaure Salze 131
Krokonſäure 132
Krokonſaure Salze 133
Ameiſenſäure 134
Ameiſenſaure Salze 138
Eſſigſäure 139
Eſſigſaure Salze 149
Aceton 174
Cadet's Liquor 176
Milchſaure Salze 184
Benzoeſäure 188
Benzoeſaure Salze 192
Benzoe 195
Benzoyl 197
Benzamid 203
Benzoin 206
Hippurſäure 208
Hippurſaure Salze 210
Bernſteinſäure 212
Bernſteinſaure Salze 217
Succinon 220
Succinamid 220
Korkſäure 221
Suberon 223
Flechtenſäure und deren Salze . . . 224
Schwammſäure und ihre Salze 225
Kampherſäure 226
Kampherſaure Salze 228
V. Kapitel. Fettſäuren 230
Butterſäure 234
Ziegenſäure 239
Kuhſäure 240
Butyrin 241

	Seite
Sabadillſäure	242
Crotonſäure	243
Bockſäure	244
Hircin	245
Delphinſäure	245
Thranfett	247
Fettſäure	248
Baldrianſäure	249
Talgſäure	251
Stearon	255
Stearin	255
Oelſüß	257
Margarinſäure	258
Margaron	261
Margarin	264
Oelſäure	265
Oleon	268
Elaidin	269
Elaidinſäure	272
Ricinustalgſäure	273
Ricinusſäure	275
Ricinusölſäure	275
Palmin	276
Palminſäure	279
Roccellſäure	280
Kaſtanienſäure	282
Saponin	283
VI. Kapitel. Fixe ternäre Säuren	286
Weinſteinſäure	287
Weinſteinſaure Salze	291
Traubenſäure	303
Brenzweinſteinſäure	307
Zitronenſäure	308
Zitronenſaure Salze	314
Brenzzitronenſäure	319
Aepfelſäure	320
Aepfelſaure Salze	324
Malealſäure	327
Paramalealſäure	330

	Seite
Mekonſäure	332
Metamekonſäure	336
Brenzmekonſäure	337
Gerbeſäure	338
Gerbeſaure Salze	349
Gallusſäure	352
Ellagſäure	356
Brenzgallusſäure	358
Metagallusſäure	360
Chinaſäure	360
Brenzchinaſäure	365
Schleimſäure	366
Brenzſchleimſäure	369
Oxalwaſſerſtoffſäure	371
Humusſäure	377
Gallertſäure	382
Pectin	386
Caincaſäure	389
Strychnosſäure	391
Pilzſäure	392
Equiſetſäure	393
Grünſäure	395
VII. Kapitel. Methylen und deſſen Verbindungen	397
Methylen	399
Holzgeiſt	402
Methylenhydrat	406
Methylenſalze, gebildet durch Waſſerſtoffſäuren	408
— — — — Sauerſtoffſäuren	412
Schwefelmethylenſäure	422
Ammoniakverbindungen	424
VIII. Kapitel. Doppeltkohlenwaſſerſtoff	428
Oel der holländiſchen Chemiker	429
Bromdoppeltkohlenwaſſerſtoff	432
Joddoppeltkohlenwaſſerſtoff	432
Alkohol	433
Bromal	446
Aether	465
Aldehyd	487
Salze des Doppeltkohlenwaſſerſtoffs	492

Seite

Salze mit Waſſerſtoffſäuren 496
Chlorwaſſerſtoffäther 496
Bromwaſſerſtoffäther 500
Jodwaſſerſtoffäther 501
Cyanwaſſerſtoffäther 503
Merkaptan 504
Salze mit Sauerſtoffſäuren 509
Schwefelweinſäure 514
Aethionſäure 523
Iſäthionſäure 525
Schwefeläther (Schweres Weinöl) 528
Leichtes Weinöl 531
Phosphorweinſäure 532
Salpeteräther 537
Oxaläther 544
Oxamethan 547
Oxalweinſäure 548
Ameiſenäther 550
Oxychlorkohlenſaurer Aether 552
Urethan 554
Eſſigäther 556
Acetal 561
Benzoeäther 563
Bernſteinäther 564
Zitronenäther 565
Weinſteinäther 566
Wirkung des Chlorplatins auf Alkohol . . . 567
Kohlenſäureäther 571
Aetheriſches Oel des Weins 572
Glycerintalgſäure 573
Schleimſäureäther 573
IX. Kapitel. Wirkung des Chlors, Broms und Jods auf den Alkohol 574
Chloroform . . . . , ... 575
Bromoform 577
Jodoform 578
Chloral 579
Chloralkoholöl 589

Seite

X. Kapitel. Wirkung des Silber- und Queckſilber-Nitrats auf Alkohol 593
Knallſäure 593
Knallſaures Queckſilber 595
Zündhütchen 600
Knallſaures Silber 602
Andere knallſaure Salze 608

XI. Kapitel. Vierfach Kohlenwaſſerſtoff 610

XII. Kapitel. Doppelt Waſſerſtoffkohlenſtoff und ſeine Verbindungen 611
Benzinſchwefelſäure 611
Chlor mit Doppelt-Waſſerſtoffkohlenſtoff . . 613

XIII. Kapitel. Naphthalin und ſeine Verbindungen . . 615
Naphthalin 615
Brom mit Naphthalin 617
Chlor mit Naphthalin 618
Schwefelnaphthalinſäure 623
Paranaphthalin 627
Idrialin 629

XIV. Kapitel. Produkte der Deſtillation verſchiedener vegetabiliſcher und animaliſcher Stoffe 631
Paraffin 631
Eupion 635
Kreoſot 638
Picamar 645
Pittakall 647
Kapnomor 648

XV. Kapitel. Aetheriſches Zitronenöl und Verbindungen deſſelben 654
Salzſaures Zitronenöl 656

XVI. Kapitel. Copaivaöl, Copaivaharz und Copaivabalſam 658
Salzſaures Copaivaöl 659
Copaivaſäure 660

XVII. Kapitel. Terpentinöl und ſeine Verbindungen . 662
Salzſaures Terpentinöl 663
Terpentinölhydrat 666
Colophon 668

Seite

Sylvinſäure 669

Pininſäure 670

XVIII. Kapitel. Ammoniakſalze und durch Mineralſäuren gebildete Amide 672

Salzſaures Ammoniak 678

Hydrobromſaures Ammoniak 680

Hydriodſaures Ammoniak 681

Hydrofluorſaures Ammoniak 681

Hydrothionſaures Ammoniak 682

Boyle's rauchender Liquor 683

Chlorſaures Ammoniak 685

Jodſaures Ammoniak 686

Bromſaures Ammoniak 686

Schwefelſaures Ammoniak 686

Sulfamid 687

Unterſchwefelſaures Ammoniak 690

Schwefligtſaures Ammoniak 690

Sulfimid 691

Salpeterſaures Ammoniak 693

Salpetrichtſaures Ammoniak 694

Unterſalpetrichtſaures Ammoniak . . . 694

Phosphorſaure Ammoniakſalze 695

Arſenikſaure Ammoniakſalze 696

Borſaure Ammoniakſalze 697

Kohlenſaure Ammoniakſalze 698

Unterkohlenſaures Ammoniak 701

Phosphorazotür 702

Verbindungen des Ammoniaks mit verſchiedenen Chlorüren 703

XIX. Kapitel. Organiſche Alkalien und ihre Verbindungen 706 u. 797

Cinchonin 714

Chinin 720

Aricin 73

Strychnin 735

Brucin 744

Morphin . . . . 749 u. 798

Codein . . . . 763 u. 799

Narkotin 766

Narcein . . . . 768 u. 800

	Seite
Mekonin	771 u. 800
Delphinin	774
Staphyſain	778
Veratrin	779
Sabadillin	782
Atropin	784
Hyoſcyamin	787
Daturin	789
Solanin	791
Emetin	792
Nikotin	793 u. 800
Coniin	796 u. 802
Nachtrag zum XIX. Kapitel	797—804

Handbuch der angewandten Chemie.

Fünfter Band.

Handbuch der angewandten Chemie.

Siebentes Buch.

2901. Dieſes Buch iſt der Betrachtung der organiſchen *Subſtanzen* gewidmet, *welche hier in reinchemiſcher Hinſicht kennen gelehrt* werden ſollen. Dieſe Aufgabe iſt jedoch ſchwierig zu löſen, weil faſt jeder Tag in dieſem Zweige unſeres Wiſſens neue Entdeckungen bringt, welche einen weſentlichen Einfluß auf den Stand der Wiſſenſchaft äußern. Die hier befolgte Anordnung kann daher nur als eine proviſoriſche betrachtet werden; und wenn wir auf dieſem noch ziemlich dunkeln Gebiete der Wiſſenſchaft zuweilen Andeutungen zu geben uns erlauben werden, auf welche die wiſſenſchaftliche Spekulation *führte*, ſo geſchieht dieß *nur um* die Aufmerkſamkeit *junger* wißbegieriger Chemiker auf Gegenſtände zu lenken, welche aufs Neue unterſucht zu werden verdienen.

Man verſteht unter organiſchen Subſtanzen diejenigen näher beſtimmten Stoffe, welche ſich in der Pflanzen- und Thierwelt bereits entweder ſchon fertig gebildet vorfinden, oder noch täglich in jenen durch die Lebensthätigkeit erzeugt werden, welche dieſe Produkte, wie wir jeden Tag ſehen, auf mannigfaltige Weiſe abzuändern vermag.

Dieſe Stoffe ſind genau beſtimmt, wenn ſie entweder für ſich ſelbſt kryſtalliſirbar ſind, oder wenn ſie kryſtalliniſche Verbindungen bilden, oder endlich wenn ſie fähig ſind, ſich in beſtimmter Temperatur zu verflüchtigen.

Man theilt dieſe Stoffe im Allgemeinen ein in:

Binäre	Kohlenwaſſerſtoffe. Kohlenoxyde. Kohlenſtickſtoffe.
Ternäre	Sauerſtoffhaltige Kohlenwaſſerſtoffe. Kohlenſtickſtoff-Waſſerſtoff.
Quaternäre	gebildet aus Kohlenſtoff, Sauerſtoff, Stickſtoff und Waſſerſtoff.

Zuweilen kommen noch andere Grundſtoffe in dieſen Verbindungen vor, wie z. B. Schwefel, Phosphor, Chlor ꝛc.

2902. Da die Anzahl der organiſchen Subſtanzen bereits ſehr beträchtlich iſt, ſo werden wir in dieſem Buche nicht in weitläufige und unnütze Details eingehen, ſondern uns in dieſer Hinſicht möglichſt auf den Zweck dieſes Werkes zu beſchränken ſuchen.

Auſſer den eigentlichen organiſchen Stoffen giebt es noch viele Modifikationen ſolcher Körper, welche das Reſultat der Einwirkung verſchiedener Agentien ſind und ebenfalls noch als organiſche Körper betrachtet werden müſſen. Die Gränze, welche wir in dieſer Beziehung feſtgeſtellt haben, iſt folgende: ſo lange eine organiſche Subſtanz nicht in Kohle, Kohlenoxyd, Kohlenſäure, Kohlenwaſſerſtoff, Stickſtoff, Ammoniak, Stickſtoffoxyd oder Waſſer verwandelt iſt, muß ſie zu den organiſchen Körpern geſtellt werden.

Im dritten Kapitel dieſes Buches werden noch allgemeine Betrachtungen über dieſe Definitionen folgen, die durchaus auf allgemeine Gültigkeit noch nicht Anſpruch machen können, denn wenn wir in dieſem Werke die organiſchen und unorganiſchen Stoffe noch nicht gemeinſchaftlich mit einander betrachten, ſo geſchieht es nur deshalb, weil der Stand der Wiſſenſchaft es noch nicht erlaubt, dieſen letzteren die beſtimmte Stelle anzuweiſen, welche ſie einnehmen müſſen. Man folgere alſo nicht aus der hier vorgenommenen Trennung, daß dieſe Stoffe wirklich ihrer Natur nach von einander getrennt werden müßten. Im erſten Kapitel dieſes Bandes wollen wir nun über die Analyſe, die

Beſtimmung des Atomgewichts und die Auffindung rationeller Formeln, welche ſowohl ihre Natur als ihre Eigenſchaften ausdrücken, das Nöthige ſagen, denn es gilt dieß für alle organiſche Körper zugleich.

Kapitel I.

Elementar-Analyſe der organiſchen Körper.

2903. Die Elementar-Analyſe hat die Natur ſowohl, als das quantitative Verhältniß der Elementarſtoffe *auszumitteln, aus welchen die organiſchen Stoffe beſtehen.* Dieſe Aufgabe iſt erſt nach lange fortgeſetzten Verſuchen vollſtändig und auf praktiſche Weiſe gelöſt worden. Das jetzt allgemein befolgte Verfahren beſteht darin, daß man die Subſtanz mittelſt Kupferoxyd verbrennt, ſo daß ihr Kohlenſtoff in Kohlenſäure und der Waſſerſtoff in Waſſer verwandelt wird. Enthält die organiſche Subſtanz auch Stickſtoff, ſo erhält man dieſen als Gas im freien Zuſtande. Der Sauerſtoff, welcher in der Subſtanz exiſtiren kann, wird durch den Gewichtsüberſchuß ausgedrückt, welcher nach Abzug der gefundenen Menge von Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Stickſtoff noch bleibt.

Wir wollen nun das Verfahren, welches man beim Verbrennen der Subſtanzen und der Beſtimmung des Waſſers, der Kohlenſäure und des Stickſtoffs anwendet, genau beſchreiben.

2904. Da die Verbrennung mittelſt Kupferoxyd geſchehen ſoll, ſo muß man dieſes vorher in beträchtlicher Menge bereiten; die Chemiker haben die Bereitungsarten deſſelben näher unterſucht, um zu erforſchen, auf welchem Wege das reinſte Product erhalten werden kann.

Nach Berzelius kann das Kupferoxyd, welches durch Fällung mit Alkalien bereitet worden, immer noch namhafte

Mengen von Alkali anhalten; man muß deshalb jede Bereitungsart vermeiden, bei welcher das Oxyd mit einem fixen Alkali in Berührung kommen kann. Da aber, wie bekannt, das Ammoniak nicht als Fällungsmittel des Kupferoxydes angewendet werden kann, ſo muß man entweder zur direkten Oxydation des metalliſchen Kupfers oder zum Ausglühen des ſchwefelſ., ſalpeterſ. oder kohlenſauren Kupfers ſeine Zuflucht nehmen.

Will man Kupfer oxydiren, ſo wendet man Drehſpäne, dünne Blechſtückchen und Feilſpäne von dieſem Metalle an, und bringt das fein zertheilte Kupfer in die Muffel eines Kapellenofens, in welcher man es einige Stunden lang gehörig durchglüht. Man pulveriſirt nachher das Product in einem Bronzemörſer und ſiebt es, um das Oxyd von dem noch nicht oxydirten Metall zu ſondern. Wird dieſes aufs Neue unter der Muffel geglüht, ſo liefert es ein zweites Quantum Oxyd. Das auf ſolche Weiſe bereitete Oxyd iſt hart, cohärent, dicht und ſchwierig zu reduziren. Die organiſche Subſtanz läßt ſich nicht gut mit ihm mengen, und die Verbrennung erfordert Rothglut. Obſchon nun alle Analyſen mit dieſer Sorte von Kupferoxyd vorgenommen werden können, ſo thut man doch zuweilen wohl, es nicht anzuwenden, beſonders wenn die Subſtanz nur ſchwierig ſich verbrennen läßt.

Ein anderes Verfahren, ſich Kupferoxyd direkte zu bereiten, beſteht darin, den metalliſchen Rückſtand von der Deſtillation des Grünſpans zu verbrennen. Dieß eſſigſaure Salz hinterläßt bekanntlich einen pulverigen, metalliſchen Rückſtand, der ſo leicht verbrennlich iſt, daß er ſchon bei Berührung mit einer glimmenden Kohle, gleich dem Schwamm, Feuer fängt. Die Verbrennung greift immer weiter um ſich und bald iſt die ganze Maſſe oxydirt, wenn man mit kleinen Quantitäten operirt, und dabei beſtändig umrührt. Im Großen wird dieſe Arbeit in einem Röſtſcherben vorgenommen, den man beſtändig rothglühend erhält, damit die Verbrennung des Kupfers ununterbrochen unterhalten werde. Wenn die Oxydation beendigt zu ſeyn ſcheint, ſo bleibt demungeachtet doch noch viel Kupfer metalliſch zwiſchen dem Oxyd.

Man bringt nun das Gemenge lagenweiſe in einen Schmelztiegel, giebt auf jede Schicht etwas Salpeterſäure und erhitzt dann die Tiegel nach und nach, bis die Maſſe glüht und keine Dämpfe mehr entläßt. Das auf ſolche Weiſe bereitete Kupferoxyd hat keinen ſo ſtarken Hitzgrad, wie das Vorige ausgehalten; es iſt daher minder hart und cohärent, und kann deshalb leichter reduzirt werden. Man wendet es auch aus dieſem Grunde ſelbſt zur Analyſe ſehr ſchwer verbrennlicher Körper an. Das durch Zerſetzung des ſchwefelſauren Kupfers gewonnene Kupferoxyd ſteht dem vorigen hinſichtlich ſeines Aggregatzuſtandes ſehr nahe, allein es iſt viel ſchwieriger zu reduziren. Die Bereitung deſſelben erfordert übrigens viel Aufmerkſamkeit, damit weder ein baſiſches Sulphat zurückbleibt, noch Schwefelkupfer ſich bilde, wenn kohlenhaltige Gaſe durch die Tiegelporen dringen. Aus dieſem Grunde iſt dieſe Bereitungsart nicht zu empfehlen.

Das ſalpeterſaure Kupfer in einem irdenen Tiegel ausgeglüht, giebt dagegen ein ſehr feines leichtes Oxyd, das ſich zur Analyſe ſehr gut eignet. Dieſes Oxyd iſt aber faſt ſtets noch mit baſiſchem Nitrat gemengt, weshalb man die zuſammenbackenden Maſſen zerreiben und das Pulver wiederholt glühen muß, bis man endlich nicht die geringſte Spur von grüner Farbe mehr bemerkt. Jedenfalls iſt die zweite Ausglühung immer zu empfehlen. Dieſes Kupferoxyd iſt unſtreitig zur Analyſe ſchwierig zu verbrennender Subſtanzen am geeignetſten. Wollte man es aber bei Körpern anwenden, welche viel Kohlenſtoff oder Waſſerſtoff enthalten, ſo könnte es ſich häufig ereignen, daß das Gemenge zu ſchnell wie Pulver abbrennt. Die ſich zu ſchnell entbindenden Gaſe würden unrein ſeyn, und könnten nur ſchwierig aufgefangen werden, ſo daß die Analyſe fehlerhaft werden müßte. Es rührt dieß von der feinen Zertheilung des auf dieſe Weiſe zubereiteten Oxydes her; es wird daſſelbe daher ſehr leicht und zwar unter Erglühen, ſowohl von reinem Waſſerſtoff, als durch Kohle, ſo wie durch irgend ein anderes brennbares Gas reduzirt, ſo daß die Reaction mit reißender Schnelligkeit um ſich greift, ohne daß man im Stande wäre,

ein allmähliges Einwirken zu erzielen. Dieſer Uebelſtand läßt ſich jedoch beſeitigen, wenn man dieſes Kupferoxyd eine halbe Stunde oder etwas länger roth glüht, wodurch es dann mehr kohärent und ſchwieriger reduzirbar wird.

Was hier über das aus dem Kupfernitrat bereitete Oxyd geſagt wurde, gilt auch von dem aus dem kohlenſ. Kupferſalz gewonnene Oxyd. Man wendet letzteres aber ſelten an, weil man mit Recht befürchtet, daß durch unvollkommenes Ausſüßen deſſelben ſehr leicht noch Spuren von kohlenſaurem Natron oder Kali, womit es gefällt worden, zurückgeblieben ſeyn können.

Will man nun häufig organiſche Analyſen machen, ſo muß man folgende vier Stoffe bereit halten und zwar: in gut mit Glasſtöpſeln eingeriebenen Flaſchen, in welche man ſie noch warm einſchließt: 1) dünne Kupferblechſtückchen, welche unter der Muffel oxydirt worden; 2) das Pulver, welches man daraus durch Stoßen in einem Meſſingmörſer bereitet; 3) Kupferoxyd, aus eſſigſaurem Kupfer bereitet; 4) Kupferoxyd aus Kupfernitrat dargeſtellt. Es kann zwar eines dieſer Oxyde ſchon hinreichen, allein Zeitgewinn iſt es, alle vorräthig zu haben, weil man dann ſchon durch den erſten Verſuch ausmitteln kann, welches derſelben ſich zur vollkommnen Verbrennung der organiſchen Materie am beſten eignet.

Zur Analyſe ſtickſtoffhaltiger Körper hat man auſſer Kupferoxyd auch noch metalliſches Kupfer nöthig, um die ſalpetrige Säure und das Stickſtoffoxyd und Oxydul zu zerſetzen, welche ſich aus dem organiſchen Körper entwickeln könnten. Man wendet zu dem Ende Kupferſpäne an, welche ſtark geglüht, nachher aber wieder in einer Röhre durch trocknen Waſſerſtoff reduzirt werden.

Man leitet nämlich einen Strom Waſſerſtoff durch und fängt an die Röhre zu glühen, ſobald alle atmoſphäriſche Luft daraus verjagt iſt. Nach vollſtändiger Reduction des Kupfers zieht man das Feuer zurück, fährt aber mit dem Durchleiten von Waſſerſtoff ſo lange noch fort, bis die Röhre nebſt ihrem Inhalt ganz kalt geworden iſt. Das alſo bereitete Kupfer wird dann in einer mit einem Glasſtöpſel verſehenen, trocknen Flaſche aufbewahrt.

Es iſt leicht erklärlich, warum das metalliſche Kupfer erſt *zubereitet* werden muß. Die Kupferſpäne ſind mit Oel und organiſchem Staub beſchmuzt, die erſt durch das *Ausglühen* zerſtört werden müſſen; da aber hierdurch das Kupfer *zum* Theil oxydirt wird, ſo muß es durch die Behandlung mit Waſſerſtoff wieder reduzirt werden. Zugleich erhält man auf dieſe Weiſe ein poröſes Metall, welches den zu zerſetzenden Stickſtoffoxyden mehr Oberfläche darbietet, ohne daß man des Vortheils entbehrte, welcher mit der Anwendung der Kupferſpäne verbunden iſt, die niemals die Röhren verſtopfen, ſelbſt wenn ſie etwas zuſammengepreßt werden.

Es würde ſchwierig und mühſam ſeyn, wenn man bei jeder neuen Analyſe dieſe Stoffe ſich erſt friſch bereiten wollte. Die Erfahrung hat auch gelehrt, daß dieß überflüſſig wäre. Iſt eine Verbrennung beendigt, ſo bricht man die zur Operation benützte Röhre ab, und nimmt die noch metalliſch-glänzenden Kupferſtückchem heraus, welche man zur nächſten Analyſe wieder gebrauchen kann. Das Uebrige, ſowohl Kupfer als Oxyd wird in einen Tiegel gethan, mit oder ſelbſt ohne Salpeterſäure roth geglüht und ſachte mit einem Eiſenſtäbchen umgerührt und dann in eine mit Glasſtöpſel verſehene Flaſche gebracht. Dieſes Oxyd eignet ſich dann ſehr gut zu neuen Analyſen.

2905. Das Gemenge, welches analyſirt werden ſoll, wird *in eine* Glasröhre gebracht. Alle Verſuche, welche man machte, um dieſe durch Metallröhren zu erſetzen, gaben ein ſchlechtes Reſultat. Wir werden übrigens ſehen, daß die Vorzüge der Metallröhren, hinſichtlich ihrer Haltbarkeit im Feuer, durchaus jenen der Glasröhren nicht gleichkommen, welche beſonders die große Bequemlichkeit darbieten, daß man die Zerſetzung in ihrem allmähligen Fortſchreiten genau beobachten kann, und daß einzelne Punkte der Röhre, wegen der ſchlechten Wärmeleitungsfähigkeit des Glaſes, ſehr leicht erhitzt werden können, ohne daß die nahe liegenden Stellen *dieſelbe* hohe Temperatur annähmen.

Alle Glasröhren beſitzen jedoch nicht gleiche Tauglichkeit zu organiſchen Analyſen; ſie müſſen zuförderſt ſtarke

Rothglut aushalten, weshalb alle Arten von weißem Glas auszuſchließen ſind. Die grünen Glasröhren eignen ſich ſehr gut hierzu; ſie zerſpringen nicht, halten den nöthigen Hitzgrad aus und laſſen die Analyſen leicht und ſicher ausführen, welche in weißen Glasröhren nur ſehr ſchwierig gemacht werden könnten. Gewöhnlich nimmt man 10—12 Millimeter weite und 40—50 Centimeter lange Röhren. Die innere Kante des einen Endes der Röhre, welches offen bleibt, wird ſtumpf gefeilt, damit es den Pfropf nicht angreift. Das geſchloſſene Ende iſt bald abgerundet, bald in eine Spitze ausgezogen, je nachdem man die Kohlenſäure meſſen oder wägen will. Im letzten Fall wird die Spitze nach der Achſe der Röhre ausgezogen oder in einem Winkel von 35° aufwärts gebogen.

Dieſe Glasröhren ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an, die ſich als dünner Beſchlag auf der innern Fläche abſetzt; will man nun die Röhre anwenden, ſo muß man ſie zuvor erwärmen und Luft in ſie hineinblaſen.

2906. Soll die Verbrennung einer organiſchen Subſtanz recht regelmäßig geſchehen, ſo muß man auf den Boden der Röhre ungefähr vier Centimeter hoch Kupferoxyd bringen, dann das Gemenge darauf geben, welches ungefähr fünf bis ſechs Centimeter Raum einnimmt; dieſer wird wiederum mit ſoviel Kupferoxyd bedeckt, daß aufs neue die Röhren drei Centimeter lang damit angefüllt wird. Enthält die zu analyſirende Subſtanz aber Stickſtoff, ſo wird das Gemenge ſechzehn oder zwanzig Centimeter hoch mit Kupferoxyd bedeckt, auf welches man noch acht bis zehen Centimeter weiter metalliſches Kupfer bringt, ſo daß die Röhre immer noch ungefähr drei Centimeter lang leer bleibt.

Einige Chemiker halten es für zweckmäßig, das Kupferoxyd in Pulverform anzuwenden, und zwar, ſowohl um das Gemenge hiermit zu machen, als auch um den übrigen Theil der Röhre damit anzufüllen; in dieſem Falle aber finden die ſich entbindenden Gaſe nicht ſo leicht einen Ausweg, und treiben das Pulver oft gewaltſam aus der Verbrennungsröhre heraus. Um dieſen Uebelſtand zu vermeiden empfiehlt man, längs der Röhre in der Richtung der Achſe einen Kupfer-

draht einzubringen, an welchem die Gaſe leicht einen Ausgang finden. Auf dieſe Weiſe vermeidet man allerdings den angedeuteten Uebelſtand, allein dadurch geht der Vortheil wieder verloren, den man durch die auf das Gemenge gebrachte Schicht reinen Oxydes beabſichtigt; man will nämlich hierdurch die noch unzerſetzten kleinen Antheile von Kohlenoxyd und Kohlenwaſſerſtoff zerſtören, welche bei einer unvollkommenen Verbrennung ſtets noch aus dem Gemenge ſich entbinden, und ſo ſehr leicht unzerſetzt weggehen können. Aus gleichem Grunde muß die Methode verworfen werden, nach welcher man, um den Gaſen einen ungehinderten Ausgang zu verſchaffen, die in gehörige Lage gebrachte Röhre durch einige leichte Schläge etwas erſchüttert, ſo daß das Oxyd ſich zuſammen ſchüttelt, wodurch längs der Röhre oben etwas leerer Raum entſteht.

Ich habe dieſe verſchiedenen Mittel verſucht, und allerdings gute Reſultate erhalten, wenn die Stoffe leicht zu analyſiren waren; dagegen können ſie bei ſchwierig anzuſtellenden Analyſen ſehr leicht fehlerhafte Reſultate veranlaſſen, da die Verbrennung in ſolchen Fällen oft unvollkommen iſt. Es iſt übrigens leicht zu beſtimmen, ob eine Subſtanz vollſtändig verbrannt iſt, oder nicht.

Mir ſcheint es vorzüglich zweckmäßig zu ſeyn, wenn man die Kupferoxydmaſſe durch oxydirtes Kupferblech zertheilt, welches dem Gaſe überall freien Durchgang verſchafft, während dieſes doch zugleich genug Berührungspunkte vor findet, um vollſtändig ſich zerſetzen zu können. Man bringt alſo auf den Boden der Röhre Kupferoxyd mit oxydirtem Kupferblech, darüber wird das ebenfalls, obſchon in einem geringern Grade zertheilte Gemenge gethan, und dieſes endlich wieder mit Kupferoxyd bedeckt, zwiſchen welches auch geglühtes Kupferblech kommt. Die Röhre enthält ſo an allen Punkten ſchwammartig zertheiltes Oxyd, durch welches die Gaſe leicht dringen können, ſo daß auf dieſe Weiſe die Operation ſtets gelingt und die zu analyſirende Subſtanz vollſtändig verbrennt.

2907. Die größte Schwierigkeit, die ſich oft bei organiſchen Analyſen zeigt, rührt ſtets von einer unvollkommenen

Verbrennung her, wobei dann Kohlenwaſſerſtoffgas, theerartige Dämpfe, Stickſtoffoxyd oder ſelbſt Ammoniak entſtehen. Ich kenne nur ein ſicheres Mittel, um dieſe Uebelſtände zu vermeiden, oder wenigſtens ſie ſo zu vermindern, daß ſie faſt gar keine nachtheilige Reſultate herbeiführen. Dieſes Mittel beſteht darin, daß man die Verbrennungsprodukte durch eine mehr oder minder lange Säule von Kupferoxyd oder Kupfer leitet, die ſtark rothglühend erhalten wird.

Die Länge der Röhre muß nach der Beſchaffenheit der Subſtanz variiren, und wird beſonders lang genommen, wenn ein ſchwierig zu verbrennender Körper analyſirt werden ſoll. Die oben bezeichneten Längenverhältniſſe ſind in allen Fällen hinreichend. Da es jedoch ſchwierig ſeyn würde, dieſen Theil der Röhre während der ganzen Operation glühend zu erhalten, ohne daß ſie ihre Form verliert, ſo iſt es ſehr bequem, dieſelbe mit dünnem Kupfer= oder Meſſingblech zu umgeben. Etwas dickes Blech kann zu drei bis vier Operationen gebraucht werden. Dieſe Hülle erhält die Röhre in ſo gutem Zuſtand, daß man dieſelbe während der ganzen Operation weiß glühend erhalten kann, ſelbſt wenn das Experiment ſehr lange dauern ſollte.

2908. Das Gelingen des Verſuches hängt von der Art ab, wie die Röhre erhitzt wird, weshalb man auch einen beſonders zu dieſem Endzwecke eingerichteten Ofen anwenden muß.

Ich bediene mich eines langen irdenen Ofens, den man gewöhnlich zum Erhitzen der Bügelſtähle gebraucht; die Luftlöcher aber müſſen mit Lehm verſchloſſen werden. In den hohlen Raum, welcher gewöhnlich mit Kohle angefüllt wird, wird Aſche gethan, ſo daß dieſe bis zum Ofenrand hinaufreicht. Auf dieſe Aſche wird dann ein Roſt aus Eiſendraht gelegt, über welchem acht bis zehen Bogen aus ſtarkem, geflochtenem Draht befeſtigt ſind, welche die darauf gelegte Röhre vier Centimeter über dem Roſte entfernt halten. Dieſer Ofen bietet den Vortheil dar, daß man theils eine gleichmäßige Hitze geben, theils auch dieſelbe nur auf gewiſſe Punkte beſchränken kann, wie es gerade erforderlich iſt. Da hierbei weder ein falſcher Luftzug, noch eine

Wärme-Strahlung der Ofenwände ſtattfinden kann, ſo darf man nur, um die Zerſetzung gehörig zu reguliren, entweder Kohlenſtückchen wegnehmen, oder zulegen, genau wie es die Operation erfordert.

2909. Hat man eine feſte Subſtanz zu analyſiren, ſo muß man ſie wägen, und ſogleich in eine trockne und warme Achatreibſchaale bringen, wenn es, was jedoch gewöhnlich der Fall iſt, die Beſchaffenheit des Körpers ſelbſt geſtattet. Man reibt es nun mit Kupferoxyd, das aus dem ſalpeterſaure Salze gewonnen worden, und wendet dieſes, wo es möglich iſt, warm an. Während des Reibens vermeidet man ſorgfältig jede Berührung der ausgeathmeten Luft mit dem Gemenge, wodurch dieſes leicht Feuchtigkeit anziehen könnte. Sobald die Maſſe zu einem feinen, nicht mehr körnigen Pulver zerrieben iſt, wird ſie ſogleich in die Röhre gebracht, wohin man zugleich etwas oxydirtes Kupferblech thut, um ſie zu zertheilen. Hat man dieſes zuvor erwärmt, ſo treibt es alle zufällig aufgenommene Feuchtigkeit aus dem Pulver. Beide werden immer vorher etwas gröblich untereinander gemengt, ehe man ſie in die Röhre bringt. Man ſchüttet das Gemenge dann auf ein Blatt Rauſchgold und läßt es in die Röhre hineingleiten, in welche man bereits vorher einige Centimeter hoch Kupferoxyd gebracht hat, welches mit geglühtem Kupferblech gemengt worden.

Gewiſſe ſtarre Subſtanzen ſind ſo flüchtig, daß es ganz unnütz wäre, ſie mit Kupferoxyd zu mengen; ſie deſtilliren beim Erhitzen und das Gemenge würde ſogleich dann entmiſcht werden; hieher gehört der Kampher, das Naphthalin und andere Körper. Dieſe braucht man nur zu wägen und die Stückchen mit Kupferoxyd aus dem Nitrat, das zuvor mit oxydirtem Kupferblech gemengt worden, in die Röhre fallen zu laſſen.

Hat man flüſſige Subſtanzen, die wenig oder gar nicht flüchtig ſind, ſo wägt man ſie in einem Porzellanſchälchen, ſchüttet dann fein pulveriſirtes Kupferoxyd darauf, welches dieſelben ſogleich abſorbirt. Man reibt dann mit einem Achatpiſtill das Gemenge, giebt wie gewöhnlich oxydirtes Kupferblech hinzu, und ſchüttet alles miteinander in die Röhre.

Iſt die Flüſſigkeit flüchtig, jedoch in nicht bedeutendem Grade, wie der Oxaläther, das Terpentinöl ꝛc., und kocht ſie im Allgemeinen bei einem Hitzgrade, der nicht über 300° und nicht unter 120° geht, ſo darf man ſie nicht an der Luft zerreiben, weil hierdurch ein Verluſt entſtünde, wenn das Oxyd warm angewendet würde; wollte man aber kaltes Oxyd nehmen, ſo würde es Feuchtigkeit anziehen. Man bringt daher in dieſem Falle die Flüſſigkeit in ein kleines, an einem Ende offenes Röhrchen, das man leicht in die zur Verbrennung beſtimmte Röhre einſchieben kann. Zuerſt bringt man wieder in die Letztere unten einige Centimeter hoch Kupferoxyd, das zuvor mit oxydirten Kupferſpänen gemengt worden; darauf wird nun das kleine Glasröhrchen gelegt, und ſo viel Kupferoxyd darüber geſchüttet, daß es jenes ganz umgiebt, und die große Röhre noch vollfüllt.

Hat man endlich eine ſehr flüchtige Subſtanz zu analyſiren, wie z. B. Aether, Alkohol ꝛc. ſo muß man ſie in einer kleinen Glaskugel wägen, die in eine feine Spitze ausgezogen iſt, welche offen bleibt. Auf den Boden der Röhre bringt man zuerſt Kupferoxyd mit oxydirten Kupferſpänen und läßt darauf die gewogene Glaskugel, mit der Spitze voran, in die Röhre hineinfallen. Zuerſt ſchüttet man noch etwas trocknes kaltes Oxyd darauf und dann das gewöhnliche Gemenge, welches mehr oder minder warm genommen wird, je nach der Beſchaffenheit der Flüſſigkeit ſelbſt.

2910. In einer Verbrennungsröhre für eine ſtickſtofffreie Subſtanz kann man dreierlei verſchiedene Räume unterſcheiden; vier dagegen bei einer ſtickſtoffhaltigen Subſtanz. Unten auf dem Boden der Röhre findet ſich zuerſt eine Schicht Oxyd, dann folgt das Gemenge oder die Röhre, welche die zu analyſirende Subſtanz enthält, hierauf liegt eine neue Oxydſchicht und endlich noch metalliſches Kupfer, wenn die Subſtanz ſtickſtoffhaltig iſt. Dieſe verſchiedenen Schichten müſſen in beſtimmter Ordnung nacheinander erhitzt werden. Zuerſt bringt man die glühende Kohle an das offene Ende der Röhre, welche man nach und nach ganz damit umgiebt, bis man ſich dem Gemenge oder der Subſtanz bis auf drei Centimeter nähert. Man wartet dann bis die Röhre ganz

glüht; in dieſem Zuſtande erhält man ſie ſo lange die Verbrennung dauert und giebt immer neue glühende Kohlen zu, ſobald dieſe nöthig ſind.

Sobald der mit Blech umgebene Theil der Röhre roth glüht, ſo legt man zwei oder drei Kohlen um den zu einer Spitze ausgezogenen Theil der Röhre, d. h. an deren äuſſerſtes verkorktes Ende. Man verhindert auf dieſe Weiſe, daß die Subſtanz oder die Zerſetzungsprodukte mittelſt Deſtillation ſich hier verdichten können, woraus ein großer Nachtheil entſtehen würde; denn ſo bald ſich die Subſtanz an dieſem engen Punkte anhäufte, ſo würde ſie durch die Kapillaranziehung ſo ſtark zurückgehalten, daß die regelmäßige Verdampfung aufhören, und die Dämpfe ſtoßweiſe herausgetrieben würden, wobei dann keine vollſtändige Verbrennung möglich wäre. Man vermeidet dieſen Uebelſtand, indem man, wie bereits erwähnt worden, den Boden der Röhre mit reinem Oxyd verſieht, und denſelben ſchon lange zuvor, ehe die Zerſetzung beginnt, erhitzt.

Die Sorgfalt, mit der dieſe bewerkſtelligt werden muß, iſt je nach der Natur der zu analyſirenden Produkte verſchieden. Iſt es ein feſter oder flüſſiger nicht ſehr flüchtiger Körper, ſo legt man die glühenden Kohlen ganz nahe an die Theile, welche neben dem umhüllenden Bleche liegen, und richtet ſich nach der Kohlenſäureentbindung, welche langſam und regelmäßig ſeyn muß; ſpäter legt man friſche Kohlen hinzu und nähert dieſelben immer mehr dem äußern Theile der Röhre. Sobald ein Theil des Gemenges aufhört Gas zu entbinden, ſo nähert man die Kohlen immer mehr, ſo daß endlich dieſe Stelle der Röhre roth glühend wird. Auf dieſe Weiſe befindet ſich endlich die Röhre, wenn die Zerſetzung vollendet iſt, ihrer ganzen Länge nach in voller Glut.

Hat man eine ſehr flüchtige Flüſſigkeit zu analyſiren, welche, wie oben erwähnt, in eine Kugel eingeſchloſſen iſt, ſo legt man dieſe ſo, daß ſie ungefähr 10 Centimeter weit von dem Blech und eben ſo weit von dem in eine Spitze ausgezogenen Theil der Röhre entfernt iſt. Auf dieſe Weiſe iſt es dann leicht, die Flüſſigkeit in der Kugel zum Sieden

zu bringen, ſo daß ſie ſich gänzlich entleert, ehe noch die Zerſetzung begonnen hat. Es reicht ſchon hin, wenn man zu dem Ende eine glühende Kohle an die Stelle der Röhre hält, in welchem ſich die Kugel befindet. Die Flüſſigkeit wird nun von dem nahe an der Spitze liegenden Oxyd abſorbirt, und kann nachher ſehr leicht zerſetzt werden. Man bringt nach und nach das vor der Flüſſigkeit liegende Oxyd zum Glühen; dadurch verflüchtigt ſich jene von ſelbſt, und zerſetzt ſich. Je nach Erforderniß nähert oder entfernt man die Kohlen, welche nahe an der Stelle der Röhre liegen, an der ſich die Flüſſigkeit befindet; man läßt ſich hierin ganz von der Gasentbindung leiten.

2911. Man hat vier Kennzeichen, aus welchen ſich beurtheilen läßt, ob die Verbrennung vollſtändig geſchehen iſt. Die Beſchaffenheit des Gaſes, welches durch die Anweſenheit der theerartigen Dämpfe nebelig erſcheinen kann; ihr Geſchmack, der zuweilen empyreumatiſch iſt, obſchon ſie ganz hell und durchſichtig ſind; eine Abſonderung von Kohle auf dem reduzirten Antheil des Oxydes, welches der Subſtanz nahe liegt; endlich die Langſamkeit, mit der die Operation allmählig endet, obſchon die Röhre in voller Glut ſich befindet.

Analyſirt man leicht verbrennliche Produkte, zu welchen alle Körper mit geringem Kohlen- oder Waſſerſtoffgehalt gehören, ſo zeigen ſich die eben berührten Uebelſtände nicht. Im entgegengeſetzten Fall verbrennt nur ein Theil der Subſtanz; der andere Antheil erleidet eine eigentliche Deſtillation, bei der ſich ölige, ſehr kohlen- und waſſerſtoffhaltige Dämpfe bilden, welche ein ſo ſtarkes Spannungsvermögen beſitzen, daß ſie mit dem kohlenſauren Gaſe durch die ganze Röhre durchgehen. Daraus leuchtet von ſelbſt ein, daß dieſe mit dem kohlenſauren Gaſe gemengten Dämpfe ſehr ſchwer verbrennlich ſind. Selten ſind dieſe Dämpfe aber in bedeutender Menge vorhanden, wenn man die oben angedeuteten Vorſichtsmaaßregeln anwendet. In ziemlicher Menge erſcheinen dieſe Dämpfe dagegen, wenn die Röhren zu kurz ſind, und die Temperatur zu niedrig iſt, und dann verdichten ſich dieſelben gewöhnlich auch zu öligen Tropfen im käl-

tern Theil des Apparates. Jede Analyſe aber, bei der ſolche Uebelſtände ſich zeigen, die nothwendig zu Irrthümern führen, muß verworfen werden. Daſſelbe gilt von den Verſuchen, welche nebeliges Gas liefern, denn die Urſachen ſind dieſelben; beobachtet man aber die angegebenen Vorſichtsmaaßregeln, ſo zeigen ſich ſelten ſolche Uebelſtände; wenigſtens kann ich aus eigener Erfahrung ſagen, daß unter mehrern hundert Verſuchen dieſer Art mir nur zwei bis drei mißlungen ſind.

Wenn ſich nun dieſe unvollkommene Verbrennungen ohne Schwierigkeit vermeiden laſſen, ſo läßt ſich dieß doch nicht von denjenigen ſagen, die ebenfalls, obſchon in einem geringern Grade, nachtheilig werden und die zwar kein Oel oder weiße Dämpfe aber doch brenzliche Gaſe geben. Dieſer nachtheilige Umſtand zeigt ſich häufig bei der Analyſe von Subſtanzen, die ſehr reich an Kohlenſtoff und Waſſerſtoff ſind. Die ſich entbindenden Gaſe beſitzen dann einen leicht erkennbaren brenzlichen Geſchmack, ſelbſt wenn auch der nicht vollſtändig zerſetzte Antheil noch ſo gering war. Eines der beſten Mittel, um die Verbrennung richtig zu beurtheilen, beſteht darin, daß man das Gas durch Einathmen prüft. Hat das Gas einen auffallenden Geruch, ſo muß die Vorſicht bei dem anzuſtellenden Verſuch verdoppelt werden. Zuweilen kann man jedoch den hierdurch entſtehenden Irrthum ganz unbeachtet laſſen. Ein oder zwei Milligrammen von der brenzlichen Subſtanz können ſchon dem Gaſe einen Geſchmack ertheilen, allein ſie verändern das Reſultat der Analyſe nicht merklich. Demungeachtet aber iſt es doch nöthig, daß die Verſuche ſo oft wiederholt werden, bis endlich aller Geſchmack verſchwindet.

2912. Es ereignet ſich ziemlich oft, daß ein Theil der Kohle nicht verbrennt; dieſen Uebelſtand vermeidet man bei ſtarren Körpern dadurch, daß man ſie innig mit feinem und weichem Oxyd mengt; bei flüchtigen Subſtanzen aber iſt es ſchwierig, ein bequemes und ſicheres Mittel zu finden, um dieſem nachtheiligen Umſtand vorzubeugen, oder wenigſtens ihn zu erkennen.

Es giebt Fälle, wo die Kohle ſich als ſchwarzer Staub auf dem reduzirten Kupfer anſetzt; in andern Fällen aber bemerkt man dieſe Erſcheinung wiederum nicht. Im letztern Falle wird, glaube ich, die Unrichtigkeit der Analyſe ſich an andern Merkmalen erkennen laſſen. Bei gehörig gelungener Verbrennung hört die Gasentbindung immer plötzlich auf; hat ſich dagegen Kohle abgeſetzt, ſo geht dieſe Entbindung längere Zeit fort, obgleich die Röhre glühend iſt, weil nämlich dann die Kohle nach und nach verbrennt. Man darf daher eine Analyſe, bei welcher dieſe Erſcheinung ſich zeigt, nie als vollkommen richtig anſehen.

Das Ulmin widerſteht auf dieſe Weiſe ſehr ſtark der Verbrennung; auch bei gewiſſen Oelen und ähnlichen Körpern findet man dieſe Erſcheinung, und zwar beſonders bei ſchweren Oelen, welche ſehr kohlenhaltig aber wenig waſſerſtoffhaltig ſind, wenn ihre Zerſetzung durch Hitze allein bewirkt wird. In beiden Fällen beſteht das einzige anwendbare Mittel darin, daß man mit der Verbrennnngsröhre einen kleinen Apparat verbindet, aus welchem Sauerſtoffgas in jene hinein geleitet werden kann, wenn das Kupferoxyd bereits aufgehört hat, oxydirend zu wirken. Ein kleines Retörtchen, welches geſchmolzenes chlorſaures Kali enthält, und das man an den ausgezogenen Theil der Röhre anbringt, entſpricht dieſem Zwecke vollkommen. Man braucht dann nur dafür Sorge zu tragen, daß man beim Aufſtellen des Apparates die Spitze der Röhre etwas ſtärker als gewöhnlich macht, und ſie regelmäßig abbricht, wenn die Gasentwickelung von ſelbſt aufhört. Erhält man die Röhre glühend, und leitet einen Strom Sauerſtoffgas durch, ſo kann man ſicher ſeyn, daß aller abgeſetzter Kohlenſtoff verbrennt.

Bei der Analyſe eines Körpers wie z. B. des Ulmins könnte man füglich auch das chlorſaure Kali ſogleich unten in die Röhre bringen, allein wenn man es mit flüchtigen Subſtanzen zu thun hat, ſo können hierdurch leicht ſehr gefährliche Detonationen entſtehen, die ſelbſt durch die vorſichtigſte Leitung des Feuers nicht immer vermieden werden könnten, wie mich die Erfahrung lehrte. Man muß deshalb dieſe Vorrichtung nicht in Anwendung bringen.

Wir wollen nun zeigen, wie bei der Analyſe die einzelnen Elemente, welche in einem organiſchen Körper vorkommen können, quantitativ zu beſtimmen ſind.

2913. Stickſtoff. Man muß ſtets erforſchen, ob eine organiſche Subſtanz ſtickſtoffhaltig iſt, und durch denſelben Verſuch kann man zugleich auch das quantitative Verhältniß des Stickſtoffs ausmitteln. Zu dem Ende bringt man auf den Boden einer grünen Glasröhre in a einige Grammen ganz reines und trocknes kohlenſaures Blei. Darauf in b kommt Kupferoxyd, welches man mit Kupferdrehſpänen mengt. Man miſcht 2 bis 3 Decigrammen von der zu unterſuchenden Subſtanz mit zehen oder zwölf Grammen Kupferoxyd, zu dem man etwas geglühte Kupferſpäne zufügte. Dieſes Gemiſch wird nach c gebracht. Darauf nach d kommt nun Kupferoxyd mit geglühten Kupferſpänen gemengt, und zuletzt in e reines Kupfer. Den mit e und d bezeichneten Theil der Röhre hüllt man in Blech ein; hierauf verbindet man die Röhre mittelſt Kautſchuck mit einer kleinen Pumpe h, an der ſich eine 30 Zoll lange Glasröhre i befindet, welche man in eine Queckſilberwanne taucht. Zwiſchen den Ofen und die Kautſchuckröhre bringt man zwei Blechſchirme f.

Die Pumpe iſt mit drei Hähnen verſehen; bei dem Verſuche aber wird nur einer gebraucht, die übrigen bleiben immer offen. Der Hahn r, der hierbei allein nützlich iſt, wird anfangs geöffnet und mittelſt der Pumpe wird nun der Apparat von Luft entleert. Ein verſchiebbarer Eiſendraht, der gleich einem Korkzieher gedreht iſt, zeigt das Niveau des Queckſilbers an. Man verſchließt den Hahn r und läßt dann den Apparat ruhig ſtehen. Hat ſich nach Verlauf von einer Viertelſtunde der Stand des Queckſilbers in der Röhre nicht verändert, ſo darf man daraus ſchließen, daß er luftdicht iſt, und man kann nun den Verſuch beginnen.

Man wendet nun die Röhre etwas und erhitzt einen Theil des kohlenſauren Blei's mittelſt einer Weingeiſtlampe, bis ſich endlich Kohlenſäure daraus entbindet. Dieſe verjagt die zurückgebliebenen Spuren von Luft, und fängt man in einer Glocke das Gasgemenge auf, ſo läßt ſich die er-

zeugte Kohlenſäuremenge ungefähr beſtimmen. Man muß etwa 50 Kub. Centimeter Kohlenſäure auffangen, um die noch vorhandene Luft auszutreiben. Ich entbinde gewöhnlich 200 bis 300 und zuweilen ſelbſt das doppelte Quantum, wenn ſehr ſtickſtoffarme Subſtanzen zu unterſuchen ſind, und man bei der Analyſe auch die leiſeſten Urſachen zu einem Irrthum vermeiden will.

Nach dieſer Operation kann der Apparat als ganz von Luft gereinigt, angeſehen werden. Man ſchreitet hierauf zur Zerſetzung der Subſtanz. Zuerſt bringt man auf die Wanne eine graduirte Glocke, welche 30 bis 40 Kub. Centimeter Aetzkaliauflöſung von 45° Beaumé enthält, in welche die Gasröhre ſorgfältig eingebracht wird.

Man erhitzt nun die Röhre bei e bis zum Glühen, hierauf auch bei d, und wenn ſie gehörig glüht, erhitzt man auch das Gemenge bei c. Die ſich entbindenden Gaſe treten in die Kalilöſung, die Kohlenſäure wird davon abſorbirt, und der Stickſtoff ſammelt ſich oben an der Decke der Glocke an. Man beendigt die Zerſetzung, indem man zugleich dafür ſorgt, daß die Gasentbindung langſam und regelmäßig ſtattfindet. Iſt die Zerſetzung vollendet, ſo legt man einige Kohlen an den Theil b der Röhre, und zuletzt in a. Zuweilen nämlich verdichten ſich flüchtige Produkte bei b, und gewöhnlich ſind dieß ſehr ſtickſtoffhaltige Körper denn man bemerkt dann, daß die Stickſtoffmenge in der Glocke ſchnell zunimmt. Sobald alle Theile der Röhre, die Kupferoxyd enthält, glühen, ſchreitet man zur Zerſetzung des kohlenſauren Blei's ſelbſt und entbindet ſo reines kohlenſaures Gas, um aus dem Apparat die andern Gaſe auszutreiben. Nach zehen bis fünfzehn Minuten iſt ſodann aller Stickſtoff in die Glocke übergegangen.

Die Glocke wird hierauf einige Zeit lang geſchüttelt, um die Abſorption der letzten Spuren von Kohlenſäure zu begünſtigen, und wenn das Gasvolum ſich nicht weiter vermindert, ſo bringt man das Gas in eine andere, mit Waſſer angefüllte Glocke, und erſetzt ſo das Aetzalkali und das Queckſilber durch Waſſer. Man mißt nun das Gas, bringt ſo-

wohl die Waſſerdämpfe, als auch die Temperatur und den Druck in Rechnung, und berechnet dann das Gewicht deſſelben.

Auf dieſe Weiſe läßt ſich das Stickſtoffgas hinreichend genau beſtimmen. Man könnte ſogar behaupten, daß das Reſultat abſolut genau iſt, wenn, abgeſehen von einem möglichen Irrthume beim Meſſen, nicht noch einige Ungewißheit über die Vollſtändigkeit der Verbrennung obwaltet. Der Stickſtoff kann Ammoniak und Stickſtoffoxyd bilden, ja es erzeugen ſich ſogar bisweilen kohlenhaltige Gaſe, welche vom Aetzkali nicht abſorbirt werden. Alle dieſe Nachtheile verſchwinden gänzlich, wenn die Verbrennung langſam vor ſich geht, und die Röhre ſtark erhitzt wird.

Zuweilen muß man jedoch das an der Mündung der Verbrennungsröhre ſich verdichtende Waſſer mit Kurkuma- und Lakmuspapier prüfen; auch kann man durch Zulaſſen von etwas Luft unterſuchen, ob das Stickſtoffgas kein Stickſtoffoxyd enthält. Giebt man Waſſerſtoff und Sauerſtoff hinzu und läßt das Gemenge detonniren, ſo würde man Kohlenſäure erhalten, wenn kohlenhaltige Gaſe vorhanden wären; dieſe Prüfung darf auch durchaus nicht unterlaſſen werden.

Hat man nur einige Uebung und Geſchicklichkeit in dieſen analytiſchen Arbeiten erlangt, ſo erhält man durch dieſes Verfahren ſtets ſo ſichere Reſultate, als ſie nur immer bei Beſtimmung irgend eines gasförmigen Produktes erhalten werden können. Das Gelingen der Operation hängt ganz von der Verbrennung ab.

2914. Waſſerſtoff. Dieſer kann, obſchon mit etwas mehr Schwierigkeit, faſt eben ſo genau beſtimmt werden. Man kann die Subſtanzen in dieſer Beziehung in zwei Klaſſen theilen. Die eine Klaſſe ſind die fixen Körper, welche im leeren Raum kein Waſſer verlieren; zur zweiten rechnet man dagegen die flüchtigen Stoffe, oder diejenigen, welche unter dem Rezipienten der Luftpumpe Waſſer verlieren können.

Bei dem Erſtern kann der Waſſerſtoffgehalt ſehr genau beſtimmt werden. Man verfährt dann bei der Verbren-

nung, wie oben erwähnt, nur daß man, wenn die Subſtanz keinen Stickſtoff enthält, weder kohlenſaures Blei noch metalliſches Kupfer in die Röhre bringt; ſelbſt wenn ſie ſtickſtoffhaltig iſt, läßt man das kohlenſaure Blei weg, wendet aber dagegen ſtets Kupfer an. Das verkorkte Ende der Röhre endigt ſich in eine dicke gläſerne Spitze von zwei Centimeter Länge.

Die alſo vorgerichtete Verbrennungsröhre wird mittelſt einer Kautſchuckröhre mit einer kleinen Pumpe verbunden. Die Spitze der Röhre ſteckt man in einen durchbohrten Kork, damit ſie nicht ſo leicht zerbrechen kann, taucht ſie dann in geſättigtes Salzwaſſer, welches in einer verzinnten Blechröhre a ſich befindet, die man auf einen Ofen ſtellt.

Man ſchließt den Hahn p und öffnet den Hahn r; hierauf wird der Apparat mittelſt der Pumpe von Luft entleert; Man bezeichnet leicht den Stand des Queckſilbers mittelſt des Drahtſchiebers g und ſchließt dann den Hahn r. Hat die Salzauflöſung die Temperatur von 100° erreicht, ſo öffnet man den Hahn p, durch den die Luft eintreten kann. Die eindringende Luft aber muß durch die Röhre d gehen, welche, um dieſelbe auszutrocknen, Chlorcalcium enthält. Nach Verlauf von einigen Minuten pumpt man die eingedrungene Luft wiederum aus und läßt aufs Neue friſche Luft hinein. Man wiederholt dieſelbe Operation zwölf bis fünfzehn Mal und ſchafft ſo alle am Oxyd oder am Glas adhärirende Luft hinaus, wenn man überhaupt nur alle Stoffe trocken und warm angewendet hat.

Man nimmt endlich die Röhre aus dem Salzbad und läßt ſie erkalten, indem man den Hahn p offen läßt, ſo daß nur trockne Luft in die Röhre einſtrömen kann. Hierauf ſchafft man das Kautſchuckrohr weg und verbindet den kleinen Apparat a, der Chlorcalcium enthält, unmittelbar mit der Verbrennungsröhre; man bewirkt dieß mittelſt eines recht guten Korkes. Die Röhre wird mit Blech umgeben, und mit dem Schirme f verſehen, hierauf ſchreitet man zur Verbrennung unter Beobachtung der gewöhnlichen Vorſichtsmaaßregeln. Iſt dieſelbe beendigt, und die Röhre noch glühend, ſo nimmt man die bei der Spitze liegenden Kohlen weg; ſo-

bald dieſe kalt iſt, bricht man ſie ab und verbindet mittelſt einer Kautſchuckröhre den kleinen, Chlorcalcium enthaltenden Apparat b mit der Glasröhre. Man zieht nun ganz langſam aus der Mündung c des Apparates Luft aus und bewirkt ſo, daß trockne Luft durch die Röhre ſtreicht. Alle wäßerigen Dämpfe, die noch in derſelben zurückgehalten werden konnten, müſſen ſo nach der Röhre a gelangen, wo ſie ſich verdichten.

Das durch die Verbrennung erzeugte Waſſer exiſtirt in zweierlei Formen in der Röhre a. Ein Theil hat ſich auf der Oberfläche der Chlorcalciumſtücke abgeſetzt, der andere iſt im flüſſigen Zuſtand in der kleinen Röhre, die in die Verbrennungsröhre hineinreicht. Zuweilen bleibt auch etwas Waſſer in der Nähe des Korkes; in dieſem Falle hält man einige glühende Kohlen daran, und zieht ſo lange Luft heraus, bis dieſes Waſſer gänzlich verſchwunden iſt. Sobald man die Gewißheit erlangt hat, daß alles Waſſer in die tarirte Röhre gegangen iſt, nimmt man dieſe vorſichtig ab, und bringt ſie auf die Waage. Der ſich ergebende Gewichtsüberſchuß zeigt das Gewicht des Waſſers und aus dieſem wiederum läßt ſich ganz genau der Waſſerſtoffgehalt der verbrannten Subſtanz berechnen.

Obſchon die Erfahrung bisher gelehrt hat, daß die Korke keinen nachtheiligen Einfluß auf die Analyſe äußern, ſo kann man es doch zuweilen mit Subſtanzen zu thun haben, welche die äußerſte Genauigkeit bei Beſtimmung des Waſſerſtoffs erfordern; und dann darf kein Kork angewendet werden. In einem ſolchen Falle zieht man die Röhre, nachdem man das Gemenge und die andern zugehörigen Stoffe hineingebracht hat, zu einer Spitze aus, und ſtellt den Apparat zuſammen, wie es die Figur zeigt.

Die Operation wird wie in dem vorhererwähnten Falle ausgeführt; ſobald ſie aber vollendet iſt, ſchneidet man die Spitze bei c ab, und wägt zuvor die Röhre mit Chlorcalcium nebſt dieſer Spitze; hierauf macht man dieſe los, trocknet ſie und beſtimmt ihr Gewicht. Zieht man dieſes Gewicht vom erſtern ab, ſo bekommt man das Gewicht des

Waſſers ganz genau, wenn überhaupt die Verbrennung gehörig ſtatt gefunden hat.

2915. Hat man flüchtige Subſtanzen zu analyſiren, oder ſolche, welche im luftentleerten Raume ihr Waſſer verlieren, ſo läßt ſich der Waſſerſtoffgehalt nicht ſo genau beſtimmen, und es kommt dabei auch viel auf die Geſchicklichkeit des Experimentators an. In dieſem Falle mußte man auf folgende Weiſe verfahren. Man glüht die Kupferoxyde zuvor aus, und erhitzt das metalliſche Kupfer, welches man bei ſtickſtoffhaltigen Subſtanzen anwenden muß bis auf 100°. Die Kupferoxyde werden in zwei Metallſchälchen geſchüttet, und ſobald ſie ungefähr nur noch 100° heiß ſind, bedient man ſich derſelben zum Reinigen der Röhre und der Reibſchaale, und ſetzt den zu dieſen Operationen verwendeten Antheil bei Seite. Hierauf bringt man unten in die Röhre die noch heißen Oxyde, macht dann das Gemenge mit mäßig warmem Oxyd, und giebt dann noch warme Oxyde darauf. Auch das Kupfer wird noch warm in die Röhre gethan, und hierauf fügt man ſogleich ohne Zeitverluſt die Röhre mit dem Chlorcalcium daran. Man macht dann die Blechhülle und ſchreitet zur Verbrennung.

Hat man nur einige Uebung in dieſen Arbeiten erlangt, ſo erhält man immer genaue Reſultate auf dieſe Weiſe. Ich wende das Auspumpen der Röhre ſelbſt in ſolchen Fällen an, wo die Subſtanzen hygrometriſch ſind, nnd dieſe Operation vertragen können. Durch viele vergleichende Verſuche habe ich gefunden, daß man für dieſelbe Subſtanz gleiche Reſultate durch dieſe zwei Methoden erhält.

Hat man endlich eine ſehr flüchtige Subſtanz zu analyſiren, ſo muß man das Oxyd, womit dieſe umgeben werden ſoll, unter eine Glocke thun, neben einer Schale mit konzentrirter Schwefelſäure, und es darunter bis zum vollkommenen Erkalten laſſen.

Weiter unten wird gezeigt werden, daß die Beſtimmung des Waſſers und des Kohlenſtoffs gleichzeitig geſchehen kann, wodurch die Unterſuchung abgekürzt wird, ohne daß es der Genauigkeit Eintrag thut.

2916. **Kohlenſtoff.** Bis jetzt kennt man zur Beſtimmung des Kohlenſtoffs zwei Verfahrungsarten. Die erſte beruht darauf, daß man das Volum der Kohlenſäure beſtimmt; bei der zweiten Methode abſorbirt man das Gas durch Aetzkali und wägt dieſes. Die letztere Methode iſt vorzuziehen.

Soll die erzeugte Kohlenſäure genau gemeſſen werden, ſo müſſen viele Vorſichtsmaaßregeln beobachtet werden, die man häufig vernachläſſigt. Sie ſind zwar von geringem Intereſſe, wenn man einfach zuſammengeſetzte Subſtanzen analyſirt, denn dann können leichte Fehler die chemiſchen Formeln nicht weſentlich ändern; wenn aber die Atomzahl des in der Verbindung enthaltenen Kohlenſtoffs ſehr beträchtlich iſt, ſo müſſen ſchon die leiſeſten Irrthümer die Formeln modifiziren, und die Reſultate unrichtig machen.

Der Apparat beſteht aus der Verbrennungsröhre a, die wie gewöhnlich beſchaffen iſt; aus der Glasröhre b, welche das Gas in eine graduirte Glocke c leitet; ferner aus einem Zylinderglas d d, welches mit Queckſilber gefüllt iſt, und endlich aus einem irdenen Gefäß e e, welches Waſſer enthält. Der Ofen und der Gaſometer ſind durch zwei Schirme f f von einander getrennt, die entweder aus Pappdeckel oder aus Leinwand ſeyn können.

Ehe man die beiden Röhren miteinander verbindet, läßt man die Glocke ſo weit herab, daß ſie ungefähr 8 bis 10 Kub. Centimeter Queckſilber aufnimmt. Man bindet dann die Kautſchuckröhre feſt, und gleicht das Niveau des Queckſilbers in der Glocke mit dem äußern ab. Hierauf mißt man die Luft, welche ſich noch in der Glocke befindet, wobei man genau die Temperatur beſtimmen muß. Die Verbrennung wird nun wie gewöhnlich vorgenommen, indem man mäßiges Feuer giebt, damit die Röhre ſich nicht biegt, oder etwa an das umhüllende Blech anſchmilzt, in welchem Falle ſie leicht beim Erkalten zerſpringen könnte. Am beſten iſt es, wenn man die Röhre gar nicht mit Blech umhüllt. In dem Maaße als die Verbrennung fortſchreitet, hebt man die Glocke höher, damit kein unnöthiger Druck ſtatt findet,

wodurch die Röhre leicht ihre Form verlieren könnte. Iſt die Verbrennung vollendet, ſo zieht man die glühenden Kohlen zurück. Nach einer Viertelſtunde iſt die Röhre hinreichend erkaltet, ſo daß ſie in Waſſer getaucht werden kann. Sie nimmt nun bald ihre frühere Temperatur wieder an, und das darin enthaltene Gas kann jetzt gemeſſen werden. Zieht man vom Geſammtvolum die Luft ab, welche man bei Beginn des Verſuches in der Glocke gelaſſen hatte, ſo erhält man das Volum der feuchten Kohlenſäure bei einem bekannten Druck und beſtimmter Temperatur; daraus wird dann durch Rechnung der Kohlenſtoffgehalt gefunden.

2917. Bei dieſer Beſtimmung können nur dann genaue Reſultate erhalten werden, wenn man auf folgende Weiſe verfährt:

1) Man muß das Gas bald nach geendigter Verbrennung meſſen. Nach zwölf Stunden würde z. B. ſchon ein Verluſt ſtatt gefunden haben. Wollte man vier und zwanzig Stunden warten, ſo wäre der Verluſt noch größer, und in acht Tagen würde endlich alle Kohlenſäure verſchwunden ſeyn, was davon herrührt, daß das Kupferoxyd ſich nach und nach mit der Kohlenſäure verbindet. Man muß daher das Gas meſſen, ſo lange es noch nicht merklich auf das Kupferoxyd einwirkt.

2) Es iſt nöthig, daß man den Gaſometer vom Ofen entfernt hält, Schirme dazwiſchen bringt und ihn mit Waſſer umgiebt, weil ſonſt die Temperatur des Queckſilbers ſteigt, wenn man dieſe Vorſichtsmaaßregeln vernachläßigt. Wollte man ſo lange warten, bis er von ſelbſt gänzlich erkaltet, ſo würde das Kupferoxyd in der Zwiſchenzeit reagiren, und die Analyſe würde ein unrichtiges Reſultat geben. Aus demſelben Grunde ſucht man die Röhre ſchnell auf ihre anfängliche Temperatur zurückzubringen, indem man ſie in Waſſer von derſelben Temperatur taucht.

3) Muß man beim zweiten Meſſen des Gaſes wieder etwas Queckſilber in die Gaſometerglocke geben, ſo daß ſein Niveau genau daſſelbe wie bei der erſten Meſſung iſt, außerdem wünde ein Theil der frei gewordenen Röhre, welche

das Gas enthält, das ſcheinbare Volum der Kohlenſäure um ihr eigenes Volum vermehren.

4) Man muß endlich den Verſuch ſo einrichten, daß man wenigſtens 150 bis 200 Kubikcentimeter kohlenſaures Gas erhält, wenn die Subſtanz ein bedeutendes Atomgewicht hat, und ſelbſt bis auf 500 bis 600 Kubikcentimeter es zu ſteigern ſuchen, wenn das Atomgewicht 3000 bis 4000 erreicht, denn dann kann ihre Formel ſehr verwickelt werden.

Es iſt dieß um ſo nothwendiger, weil ſtets ein kleiner Fehler bei dieſem Verfahren ſich dadurch einſchleicht, daß das reduzirte Kupfer oder die Subſtanz ſelbſt etwas Sauerſtoff aus der Luft abſorbirt. Man beſtimmt daher leicht den Kohlenſtoff etwas zu niedrig, und wenn dieß bisher häufig unbemerkt blieb, ſo erklärt ſich das nur daraus, weil man nicht ſorgfältig genug jede Temperaturerhöhung des Glaſes und Queckſilbers zu vermeiden ſuchte. Da der Fehler, welcher aus der Abſorption einer kleinen Menge Sauerſtoffs entſteht, als konſtant zu betrachten iſt, ſo wird derſelbe auf die Richtigkeit des Hauptreſultates um ſo weniger Einfluß äußern können, jemehr man Kohlenſäure zu erzeugen ſucht.

5) Man muß endlich noch enge graduirte Glocken anwenden, und ſie genau in ſenkrechter Richtung halten, indem man ſie an einem Eiſenſtabe befeſtigt, den man nach Belieben hinauf oder herabſchieben kann.

2918. Hat man alles mit der nöthigen Vorſicht vorgerichtet, ſo iſt die Analyſe leicht, und liefert ein genaues Reſultat. Aus vergleichenden Verſuchen ergab ſich jedoch, daß es vorzuziehen iſt, die Kohlenſäure zu wägen, und zwar aus zwei ſehr triftigen Gründen.

1) Weil die Wage eher ein Milligramm anzeigt, als das Maaß einen Kubikcentimeter.

2) Weil die Röhre beim Wägen ſo heiß als möglich gemacht werden kann, ſo daß die Verbrennung aufs vollſtändigſte ſtatt findet. Aus dieſem Grunde muß es jedem, in der organiſchen Analyſe erfahrenen Chemiker einleuchten, daß dieſe Methode bei Weitem vorzuziehen iſt. Alle Analyſen werden dadurch leichter und ſicherer, denn die Verbrennung muß ſtets vollkommen ſeyn, welche Subſtanz man immer zu analyſiren hat.

Unter allen Vorrichtungen, mittelſt welcher die Wägung des kohlenſauren Gaſes geſchieht, verdient eine in jeder Hinſicht den Vorzug, nämlich diejenige, welche ſich auf die Anwendung des ſinnreichen, von Liebig erfundenen Abſorptionsapparates gründet. Man verfährt hierbei folgendermaſſen.

Die Verbrennungsröhre a wird gerade ſo vorgerichtet, wie es bereits oben angegeben worden. Hieran paßt man mittelſt eines ganz guten Korkes die Röhre mit Chlorcalcium b. Mit dieſer verbindet man wiederum den Verdichtungsapparat von Liebig c. Dieſer Apparat beſteht aus einer Röhre mit fünf bauchförmigen Erweiterungen, wie es die Figur anzeigt.

Man bringt in den Kondenſator konzentrirte Aetzkalilöſung von 45° Beaumé, und zwar ſo viel, daß das Gas, indem es die horizontalen Kugeln paſſirt, ſtets gezwungen iſt, die Flüſſigkeit zu verdrängen, um von der erſten in die zweite und von der zweiten in die dritte zu gehen. Tritt es aus dieſer letztern, ſo muß es noch eine Flüſſigsſäule paſſiren, ehe es in die letzte Kugel gelangt, was nicht ohne Oscillation geſchehen kann, wodurch das Waſchen des Gaſes beendigt wird.

Eine mehr oder minder ſtarke Neigung iſt immer erforderlich, damit der Apparat um ſo leichter in Thätigkeit erhalten werde; man giebt ihm dieſelbe, indem man den Hacken m mehr oder weniger herabläßt, wodurch der Arm o niederzuſinken genöthigt wird. Der Arm n ſteht feſt und kann ſich nur in ſo weit bewegen, als es die Biegſamkeit der Kautſchukröhre erlaubt, die ihn mit der zur Aufnahme des Chlorcalciums beſtimmten Röhre verbindet.

Iſt der Apparat alſo zuſammengeſtellt, ſo ſchreitet man wie gewöhnlich zur Verbrennung und das erzeugte Waſſer verdichtet ſich dann am Chlorcalcium und die Kohlenſäure im Aetzkali, ſo daß endlich der Stickſtoff nur allein fortgeht, wenn die Subſtanz etwas davon enthält. Sobald die Verbrennung beendigt iſt, ſo hört die Gasentbindung auf und das Kali ſteigt nun nach der Kugel p empor, die bisher leer

geblieben war. Man bricht die Spitze der Verbrennungsröhre ab, und fängt an, ſogleich ſchwach aus der Röhre r Luft auszuziehen. In demſelben Augenblick verbindet ein Gehilfe die Röhre o, in der ſich Chorcalcium befindet, mit der eben abgebrochenen Spitze, damit die ausgezogene Luft trocken bleibt, und keine Feuchtigkeit von außen in den Apparat dringen kann. Dieſe letztere Vorſichtsmaaßregel kann man auch unterlaſſen, allein dann fällt der Waſſergehalt etwas zu hoch aus. Die Luft, welche zur Reinigung des Apparates angewendet wird, ſey es nun Waſſerdampf oder Kohlenſäure, bringt 8 bis 15 Milligrammen Waſſer hinein, wenn jener nicht ausgetrocknet worden worden iſt. Bei den meiſten Analyſen kann man dieſen Irrthum unberückſichtigt laſſen; andere dagegen würden ganz fehlerhaft ausfallen, wenn man nicht darauf Rückſicht nehmen wollte.

Der Liebig'ſche Apparat vereinfacht die organiſche Analyſe ſo ſehr und giebt ſo genaue Reſultate, daß er als eine der ſchätzbarſten Acquiſitionen zu betrachten iſt, welche die analytiſche Chemie ſeit langer Zeit gemacht hat.

2919. Man kann als gewiß annehmen, daß die Kohlenſäure vollſtändig durch das Aetzkali abſorbirt wird, ſelbſt wenn man ſehr ſtickſtoffreiche Subſtanzen zu analyſiren hat. Liebig hat ſich direkte davon überzeugt und die tägliche Erfahrung beſtätigt dieſes wichtige Reſultat. Obgleich alſo die Kohlenſäure entweder zu Anfang oder gegen Ende der Operation, noch mit viel Luft gemengt, in den Apparat gelangt, ſo wird ſie doch ganz vollſtändig abſorbirt.

Uebrigens muß bei einer ſtickſtoffhaltigen Subſtanz die Gasentbindung ſtets langſam ſeyn, damit die Abſorbtion erleichtert werde. Enthält dagegen der zu analyſirende Körper keinen Stickſtoff, ſo wird die Kohlenſäure ſo leicht abſorbirt, daß gewöhnlich die Blaſen alle ſchon in der erſten Kugel verſchwinden, ohne daß etwas davon in die zweite Kugel gelangt, wenn nämlich die Luft einmal aus dem Apparat gänzlich ausgetrieben iſt. Aus dem ſchon angegebenen Grunde iſt es alſo gut, wenn die Verbrennung anfangs langſam geht, und wenn man gegen das Ende die Luft auch langſam auszieht.

Da man den Kondenſator und die Röhre mit Chlorcalcium vor dem Verſuche tarirt, ſo läßt ſich ganz einfach aus dem Gewichtsüberſchuße, der ſich nachher ergiebt, das Gewicht der Kohlenſäure und des Waſſers finden.

2920. Gut ausgewählte Korkpfropfe entlaſſen kein Gas; zuweilen aber können Fehler in denſelben ſeyn und dann kann leicht das Reſultat der Analyſe zweifelhaft werden; da hierbei immer ein bedeutender Druck zu überwinden iſt, ſo muß man auch äußerſt ſorgfältig dabei zu Werke gehen.

Um jeden Irrthum zu beſeitigen, iſt es ſehr zweckmäßig, wenn man die Korkoberfläche mit geſchmolzenem Kautſchuck einreibt; dadurch widerſteht der Kork vollkommen, wenn er etwas fehlerhaft ſeyn ſollte. Der Kautſchuck verträgt auch eine ſo hohe Temperatur, daß das in der Nähe des Korkes befindliche Waſſer ſich verflüchtigen kann, ohne daß aus jenem ein Gas ſich entbände, was auch unerläßlich iſt. Wendet man Kautſchuck an, ſo wird der Kork ſo ſchlüpfrig, daß durch das Anhängen des Kondenſators jener leicht, während der Operation, aus der Röhre gezogen werden könnte; man muß deshalb den Kork mittelſt Draht an dieſelbe befeſtigen.

2921. Was die Menge der zu einer Analyſe anzuwendenden Subſtanz betrifft, ſo läßt ſich hierüber nichts allgemein Gültiges beſtimmen, denn das Quantum muß je nach Umſtänden verſchieden ſeyn. Einige Subſtanzen ſind in ſo einfachem ſtöchiometriſchen Verhältniß zuſammengeſetzt, daß ſchon weniger genau angeſtellte Analyſen ein richtiges Reſultat geben; andere wiederum aber haben ſo komplizirte Formeln, daß ſelbſt äußerſt ſorgfältig gemachte Analyſen noch gerechte Zweifel laſſen und man über die entſprechende Formel nicht einig werden kann.

Um ſichere Reſultate bei jeder Analyſe organiſcher Körper zu erhalten, muß man immer ſo viel Subſtanz verbrennen, daß man wenigſtens erhält:

30 bis 40 Kub. Centimeter Stickſtoffgas
150 bis 400 — — — Kohlenſäure, wenn man dieſe dem Volum nach beſtimmt.

0,500 bis 1,500 Grammen Kohlenſäure, wenn man ſie wägt.
0,100 bis 0,200 Grammen Waſſer.

Es werden ſonach von verſchiedenen Stoffen nicht immer gleiche Mengen zur Analyſe verwendet; ja man nimmt von demſelben Stoff nicht ſtets ein gleiches Quantum, ſo bald man die verſchiedenen Beſtandtheile quantitativ beſtimmen will.

Beſonders muß man dringend empfehlen, die Menge der zu analyſirenden Subſtanz zu ſteigern und zwar ſoweit, daß man ein bis zwei Grammen Kohlenſäure erhält, wenn ſich's um Körper wie z. B. die Fettſäuren oder ähnliche Stoffe handelt, deren Formeln ſo beſchaffen ſind, daß die Anzahl der Kohlenſtoff- oder Waſſerſtoffatome ſchon durch einfache Beobachtungsfehler, die ſich bei gewöhnlichen Analyſen einſchleichen, variiren können. Hat man gute Wagen, ſo zieht man es vor, mehr Sorgfalt auf die Analyſe zu verwenden, und dagegen das Gewicht der Subſtanz nicht über 0,300 oder 0,400 zu ſteigern, ſo daß die vollſtändige Verbrennung dadurch erleichtert wird.

Um übrigens eine Analyſe genau zu kontrolliren, muß man ſie dreimal unter gleichen Umſtänden wiederholen, ſo daß man das zu analyſirende Quantum immer ſteigert, und zwar in dem Verhältniß wie 0,200, 0,400 und 0,600. Man entdeckt dann leicht diejenigen Fehler, welche allein auf Rechnung der Methode kommen, und die nie bemerkt werden würden, wenn man ſtets gleiche Mengen von der Subſtanz anwenden wollte.

Capitel II.

Beſtimmung der relativen Atomzahl, welche eine organiſche Subſtanz enthält.

2922. Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, wie man bei der Analyſe organiſcher Körper verfährt, und folgli auch wie man das quantitative Verhältniß der einzelnen Beſtandtheile derſelbe daraus ableitet. Aus dieſer Analyſe allein aber läßt ſich die Atomzahl noch nicht ausmitteln, und folglich auch das gefundene approximative Verhältniß nicht auf ſeinen wahren Werth zurückführen.

Es muß auch das Atomgewicht der Subſtanz bekannt ſeyn, mag man es nun aus der Analyſe einer ihrer Verbindungen, oder aus der Dichtigtigkeit des Dampfes, oder endlich aus der ſorgfältigen Prüfung ihrer Reactionen beſtimmt haben.

In dieſer Hinſicht kann man die organiſchen Stoffe eintheilen in Säuren, Baſen, flüchtige und fixe neutrale Körper. Dieſe vier Abtheilungen erheiſchen die Anwendung verſchiedener analytiſcher Methoden, die wir hier nun näher beſchreiben wollen. Zugleich ſoll auch das Verfahren angegeben werden, welches man zur Austreibung desjenigen Waſſers anwendet, welches den Subſtanzen entzogen werden kann, ohne daß ſie eine chemiſche Veränderung erleiden; es muß daſſelbe vorher weggeſchafft werden, weil es leicht Irrthum veranlaſſen kann.

2923. Bei den Säuren bemerkt man hinſichtlich des Waſſers ſehr verſchiedene Eigenſchaften; im Allgemeinen aber darf man behaupten, daß ſie faſt alle Waſſer enthalten. In einigen findet man Kryſtalliſationswaſſer, welches

ſie bei 100 bis 120° verlieren; andere dagegen enthalten keines. Gewöhnlich enthalten ſie faſt alle chemiſch gebundenes Waſſer, welches durch die üblichen Entwäſſerungsmethoden *nicht* fortgeſchafft werden kann. Will man dieſe Säuren *ganz* waſſerfrei darſtellen, ſo muß man ſie in Salze verwandeln; die Baſis erſetzt dann, indem ſie die Säuren ſättigt, das Waſſer und treibt es aus, ſo daß, wenn man die geeignete Baſis gewählt hat, auch das neugebildete Salz durchaus kein Waſſer mehr gebunden zurückhält. Es iſt ſo weſentlich, die eigentliche reine waſſerfreie Säure zu analyſiren, daß man ſehr ſorgfältig diejenigen Baſen aufſuchte, welche mit Säuren waſſerfreie Salze zu bilden im Stande ſind. Beſonders gut eignen ſich das Silber- und Bleioxyd hierzu. Man wählte daher vorzugsweiſe beide Oxyde bei allen Analyſen, welche, um die wahre Natur der waſſerfreien Säuren *kennen* zu lernen, ſorgfältig analyſirt wurden. Man kann *zu dem* Ende mehrere Methoden anwenden, welche wir nun *näher* beſchreiben wollen.

Das erſte Verfahren beſteht darin, daß man ein beſtimmtes Quantum Säure mit überſchüſſigem Bleioxyd zuſammenbringt. Hierauf wird das Gemenge mit Waſſer erwärmt, bis die Säure vollkommen neutraliſirt iſt, und dann die Maſſe im Waſſerbad getrocknet, ſo daß das Gewicht derſelben ſich nicht mehr verändert. Man kennt nun das Gewicht der Säure und des Bleioxydes; der Verluſt zeigt die *Waſſermenge* an, welche die Säure enthielt. Dieſer Verſuch gelingt ſtets, wenn man fein zerriebenes Bleioxyd nimmt, welches weder Mennige noch kohlenſaures Blei enthält. Man bringt in einen kurzhalſigen Kolben zehen bis zwölf Grammen Bleioxyd nebſt einem ſtarken Platindraht, der zum Umrühren beſtimmt iſt. Hierauf wägt man das Ganze und fügt dann ein bis zwei Grammen genau gewogene Säure hinzu. Man gießt jetzt Waſſer in den Kolben, ſo daß ſich ein flüſſiger Brei bildet, und ſetzt dann jenen in ein kochend heißes Waſſerbad, indem man dabei von Zeit zu Zeit umrührt, damit die Verbindung um ſo leichter ſtatt finde. Sobald die Flüſſigkeit neutral iſt, dampft man das Waſſer

ab, während man den Kolben in ein kleines Sandbad ſtellt, welches gerade ſo ſtark erhitzt wird, daß das vorhandene Waſſer kocht. Indem man nun ohne Unterlaß umrührt, und den Kolben ungefähr in einem Winkel von 45° geneigt hält, vermeidet man das Stoßen, oder wenigſtens kann dann nichts aus dem Kolben herausgeſchleudert werden. Sobald die Maſſe trocken erſcheint, bringt man den Kolben auf die Waage und beſtimmt nun den Gewichtsverluſt, der ſtattgefunden hat. Hierauf bringt man ihn aufs Neue in ein ſiedendheißes Waſſerbad, rührt wieder eine Zeit lang um und wägt nun zum zweiten Mal. Iſt der Verluſt derſelbe, ſo kann man den Verſuch als beendigt anſehen.

Auf dieſe Weiſe findet man den Waſſergehalt der Säure, den dieſelbe nun verloren hat, und man kann hiernach die Analyſe derſelben berichtigen und aus der waſſerhaltigen Säure die Zuſammenſetzung der waſſerfreien Säure berechnen. Einige Ungewißheit bleibt jedoch immer noch, denn die Waſſermenge, welche eine Säure verlieren kann, iſt nach dem Zuſtand der Säure verſchieden, und es läßt ſich die entſprechende Atomzahl nicht immer im Voraus beſtimmen.

Iſt eine Säure ihrer Natur nach nicht waſſerfrei, ſo findet man gewöhnlich, daß ſie ein Atom Waſſer zurückhält, nachdem ſie bei 100 bis 120° getrocknet worden iſt; dieſes Atom Waſſer aber wird frei, ſobald die Säure mit Bleioxyd ſich verbindet.

Man zieht daher immer vor, ein reines Bleiſalz darzuſtellen, dieſes ſehr genau zu trocknen, und ſucht dann das quantitative Verhältniß zwiſchen Säure und Baſis ſehr ſcharf zu beſtimmen; endlich macht man die Analyſe des Salzes gerade ſo, als wenn man es nur mit irgend einer rein organiſchen Subſtanz zu thun hätte. Durch den erſten Verſuch findet man das Miſchungsverhältniß zwiſchen Säure und Baſis und daraus wieder das Atomgewicht der Säure oder auch ein Multiplum oder Submultiplum deſſelben. Der zweite Verſuch lehrt die Natur und die Elementarmiſchung der waſſerfreien Säure kennen. Sind dieſe beiden Verſuche gehörig angeſtellt worden, ſo bekommt man Zahlen, die gleich

den Atomgewichten der Elemente ſind, und deren Summe, indem ſie durch ganze Zahlen ausgedrückt wird, mit dem Atomgewicht der Säure übereinſtimmt, während zugleich ihr arithmetiſches Verhältniß ganz mit dem zuſammentrifft, welches durch die Analyſe der Säure ſelbſt gefunden wird. Entſpricht eine Analyſe dieſer doppelten Bedingung, ſo bürgt dieß mehr für ihre Genauigkeit, als wenn man die Elementaranalyſe nur allein zu Hilfe nimmt, und man hat dann in der Beſtimmung des Atomgewichts eine Kontrolle, welche oft auf verſchiedene Irrthümer führt, die ſich bei ſolchen Unterſuchungen einſchleichen, und nur zu oft ſelbſt dem aufmerkſamſten Beobachter entgehen.

2924. Die Bereitung des zur Analyſe beſtimmten Bleiſalzes iſt mit Schwierigkeiten verbunden, und erfordert eine ſehr vorſichtige Behandlung, wenn man es rein und ſtets von gleicher Miſchung herſtellen will. Mit Ausnahme einiger beſondern Fälle, auf welche wir ſpäter zurückkommen werden, verfährt man dabei im Allgemeinen folgendermaſſen.

Man bildet zuerſt mit der Säure, welche analyſirt werden ſoll, ein ganz neutrales Natron- oder Kaliſalz, und ſorgt dafür, daß die angewandten Stoffe durchaus frei von Schwefelſäure oder Salzſäure ſind. Zugleich löst man kryſtalliſirtes ſalpeterſaures Blei in lauwarmem Waſſer auf, und filtrirt nun die beiden Flüſſigkeiten. Man gießt hierauf unter beſtändigem Umrühren mit einem Glasſtab tropfenweiſe das ſalpeterſaure Blei zu der in einer Schale befindlichen Auflöſung des organiſchen Salzes. Beide zerſetzen ſich nun gegenſeitig und es erfolgt gewöhnlich ſogleich ein Niederſchlag. Sobald man die Fällung faſt für beendigt halten darf, hört man mit dem Zutröpfeln auf, denn man muß immer eine Portion des unzerſetzten organiſchen Salzes in der Auflöſung laſſen. Man läßt nun das Gemenge einige Stunden ruhig ſtehen, gießt dann die helle Flüſſigkeit ab, ſammelt den Niederſchlag auf einem Filter, und wäſcht dieſen ſo lange aus, als die durchlaufende Flüſſigkeit noch beim Verdampfen einen merklichen Rückſtand hinterläßt.

Im Allgemeinen liefert dieſe Methode ein neutrales waſſerhaltiges Bleiſalz, welches aber bei 100 bis 120° ge-

trocknet, ſeinen ganzen Waſſergehalt verliert. Zuweilen kann dieſes Salz ſchneller und ſo bereitet werden, daß es ſich leichter auswaſchen läßt. Zu dem Ende aber iſt es nöthig, daß es der Einwirkung des kochenden Waſſers widerſteht. Man kocht dann die Auflöſung des organiſchen Salzes, gießt das ſalpeterſaure Blei unter Beobachtung der bereits oben erwähnten Vorſichtsmaaßregeln hinein und erhält nun ſogleich ein waſſerfreies Bleiſalz, welches ſehr dicht, körnig und ſandig iſt, und deshalb viel leichter als das voluminöſe hydratiſche Salz ausgeſüßt werden kann, welches oft eine gallertartige Maſſe bildet, die das Waſſer äußerſt ſchwierig durchläßt.

2925. Da es auch Bleiſalze giebt, welche das kochende Waſſer zerſetzt, ſo iſt natürlich die Bereitung derſelben mit Schwierigkeiten verbunden. Mehrere organiſche Bleiſalze nämlich zerſetzen ſich beim Auswaſchen in ſaure und baſiſche Salze. Bald zeigt ſich dieſe Wirkung ſchon in der Kälte, bald iſt kochendes Waſſer dazu erforderlich, und endlich findet ſie ſelbſt in dieſem letzten Falle häufig nicht ſtatt.

Es läßt ſich ſehr leicht beſtimmen, ob das erhaltene Bleiſalz einer ſolchen Zerſetzung unterworfen iſt, und zwar, wenn bei ungewöhnlich lange fortgeſetztem Auswaſchen das ablaufende Waſſer ſtets noch freie Säure oder Spuren von Bleiſalzen enthält, und wenn beſonders die wiederholte Analyſe gleichartiger, aber geſondert dargeſtellter Niederſchläge nicht immer konſtante Reſultate giebt. Nie darf man ſich auf eine einzige Analyſe verlaſſen, oder auf Analyſen, welche mit dem nämlichen Bleiſalz angeſtellt worden; man muß im Gegentheil mehrere Portionen des Salzes abgeſondert, bereiten, auswaſchen und jede für ſich analyſiren, um die Reſultate mit einander vergleichen zu können. Iſt das Salz leicht veränderlich, ſo erhält man Zahlen, die durchaus nicht mit einander übereinſtimmen.

Hat man es mit Salzen zu thun, welche ſchon durch kaltes Waſſer zerſetzt werden, ſo muß man, wenn es ihre Natur erlaubt, den Alkohol bei Bereitung derſelben anwenden. Man kann ſo neutrale Salze darſtellen, unter Umſtänden, welche die Anwendung des Waſſers nicht geſtatten.

Einige Chemiker ziehen das eſſigſaure Blei dem ſalpeterſauren vor; andere bringen die organiſche Säure mit einer Auflöſnng von Drittel eſſigſaurem Blei zuſammen. Dieſe Methoden können allerdings in gewiſſen Fällen ſehr zweckmäßig ſeyn, allein im Allgemeinen muß man immer durch vorläufige Verſuche die Natur der Reagenzien zu beſtimmen ſuchen, welche für jede beſondere Säure ſich am beſten eignen.

2926. Es giebt nur ſehr wenig Fälle, wo die Säure mit dem Bleioxyd ein neutrales lösliches Salz bildet. Die Bereitung unterliegt in dieſem Falle keiner Schwierigkeit, und faſt immer verliert dann das Salz bei 120° ſeinen ganzen Waſſergehalt.

Man kann das Austrocknen dieſer Salze ſehr beſchleunigen, wenn man ſie neben einer Schale mit konzentrirter Schwefelſäure unter den Rezipienten der Luftpumpe bringt. Thut man das Bleiſalz in eine Röhre, welche man in ein Sandbad von 120° Wärme ſteckt und bringt das Ganze unter den Rezipienten, ſo findet das Austrocknen eben ſo vollkommen ſtatt, als es auſſerdem erſt nach Verlauf von mehreren Stunden der Fall ſeyn könnte. Hält das Salz noch Waſſer zurück, ſo läßt ſich annehmen, daß dieſes durch kein anderes Mittel ſich fortſchaffen läßt. Statt der Luftpumpe kann man auch einen Strom trockne Luft anwenden. Die Figuren zeigen die einfachſte Einrichtung, welche man dem Apparat, in dem ſehr häufig vorkommenden Fall geben kann, wo ſichs um Austrocknung eines zu analyſirenden organiſchen Körpers handelt. Die Apparate bedürfen keiner weitern Erklärung. Man ſieht ſogleich, daß man mittelſt des Hahnes oder des Hebers a, Luft durch die Röhre b ſtrömen laſſen kann, welche die Subſtanz enthält und in einem Marienbad ſich befindet, das bis 100, 120 oder ſelbſt bis 150° erhitzt werden kann; die Luft ſtrömt dann, nachdem ſie eine Röhre mit Chlorcalcium paſſirt hat, ganz trocken hinein.

2927. Sobald das Bleiſalz trocken iſt, wägt man ſchnell ein oder zwei Grammen, die man zur Analyſe beſtimmt. Zuweilen abſorbiren dieſe Produkte ſogar während des Ab-

wägens Feuchtigkeit; in dieſem Falle muß man durch ſehr ſchnelles Wägen dieſe Veranlaſſung zu einem Fehler zu vermeiden ſuchen. Gewöhnlich wägt man das Salz in demſelben Schälchen, in welchem die Zerſetzung vorgenommen werden ſoll. Dieſe kann auf verſchiedene Weiſe geſchehen, während die Reſultate doch ziemlich mit einander übereinſtimmen. Berzelius bringt die Subſtanz in ein Uhrglas, welches man gelinde über der Weingeiſtlampe erhitzt. Das organiſche Salz fängt nun Feuer, ſobald es einen gewiſſen Hitzgrad erreicht hat, und brennt dann wie Zunder, ſo daß man ſelbſt die Lampe wegnehmen kann, ſobald nur an irgend einem Punkt die Entzündung ſtattgefunden hat. Auf dieſe Weiſe geſchieht ſie langſam und ohne daß etwas herausgeſchleudert werden könnte. Wollte man während der Verbrennung auch die Weingeiſtlampe gleichzeitig noch anwenden, ſo würde leicht durch das allzuraſche Verbrennen ein Theil des Rückſtandes herausgeworfen werden können. Iſt die Verbrennung beendigt, ſo beſteht der Rückſtand aus Bleioxyd und metalliſchem Blei. Man wägt ihn nun und übergießt ihn mit reiner Eſſigſäure, welche das Oxyd auflöſt. Das rückſtändige Blei wird ausgeſüßt, getrocknet und gewogen. Berechnet man die ihm entſprechende Oxydmenge, und addirt ſie zu dem in der Eſſigſäure aufgelöſten, ſo erhält man die Geſammtmenge von Bleioxyd und daraus läßt ſich dann leicht das Gewicht der organiſchen Säure berechnen, die damit verbunden war.

Man kann auch das Bleioxyd in ſchwefelſaures Blei verwandeln, und darf dann nur das Bleiſalz in einer dünnen Platinſchale wägen. Dann übergießt man daſſelbe mit Alkohol, dem man etwas mehr Schwefelſäure zuſetzt als zur Zerſetzung des Salzes erforderlich iſt. Hierauf zündet man den Alkohol an, und läßt ihn ganz abbrennen; die hierdurch erzeugte Hitze bewirkt eine Zerſetzung des Salzes, wobei dann faſt immer auch die Säure ſelbſt verbrennt. Mittelſt eines Löthrohrs dirigirt man die Flamme einer Weingeiſtlampe in das Schälchen, um die Zerſetzung zu beendigen, oder um den Ueberſchuß an Schwefelſäure zu verjagen. Verfährt man hierbei mit der nöthigen Vorſicht, ſo

iſt die Maſſe bald ſo trocken, daß man die Schale unten erhitzen kann, ohne daß vielleicht etwas davon herausgeſchleudert werden könnte. Sollte das rückſtändige Bleiſulphat nicht weiß ſeyn, ſo fängt man die Operation aufs Neue an und dann bekommt man ein ſehr weißes und reines Salz, deſſen Gewicht man nun beſtimmen kann. Iſt die zu beſtimmende Säure flüchtig, ſo darf man nicht mehr Alkohol nehmen, als bloß zur Benetzung der Subſtanz nöthig iſt, wodurch dieſe dann an allen Punkten leichter von der Schwefelſäure angegriffen wird.

Durch dieſe Verſuche findet man das Verhältniß, in welchem die Säure ſich mit Bleioxyd verbindet, und durch einen Proportionalanſatz findet man daraus die Säuremenge, welche einem Atom Bleioxyd entſpricht; dieſe Menge iſt dann das Atomgewicht der Säure, oder wenigſtens ein Multiplum oder Submultiplum dieſes Gewichtes.

Kennt man das Gewichtsverhältniß, in welchem der organiſche Körper in dem Bleiſalze vorhanden iſt, ſo kann man dieſes letztere mittelſt Kupferoxyd, gerade wie eine organiſche Subſtanz ſelbſt, analyſiren.

Das Bleioxyd erleidet bei dieſer Analyſe keine Veränderung und muß als eine fremdartige Subſtanz betrachtet werden, deren Wirkung ſich nur auf Verminderung des Gewichtes der analyſirten Subſtanz beſchränkt. Iſt nun das Gewichtsverhältniß der Elemente bekannt, aus welchen die organiſche Säure beſteht, ſo ſucht man die Atomzahl, durch welche jedes dieſer Elemente repräſentirt wird. Man bebeſtimmt dann die Summe des Gewichts dieſer vereinigten Atome und findet, wenn der Verſuch gelungen, daß ſie gleich dem ſchon beſtimmten Atomgewicht iſt, oder wenigſtens in einem einfachen Verhältniß zu ihm ſteht.

Einige weiter unten aufzuführende Beiſpiele werden einen richtigen Begriff von der Anwendung dieſes Verfahrens geben, das ſich nicht allein auf alle Säuren, ſondern nach Berzelius auch auf viele andere organiſche Subſtanzen anwenden läßt, welche, obſchon ſie alle Eigenſchaften eines neutralen Körpers beſitzen, doch die Fähigkeit haben, ſich in beſtimmten Verhältniſſen mit Bleioxyd zu ver-

binden. Hierher gehören der Zucker, das Gummi und viele andere Körper.

2928. Sobald man findet, daß die entwäſſerte Säure, und diejenige, welche im Bleiſalze exiſtirt, auf gleiche Weiſe zuſammengeſetzt ſind, ſo muß man fürchten, daß das Salz ſelbſt Waſſer zurückgehalten hat. In dieſem Falle muß man dann das Silberſalz bereiten und analyſiren.

Iſt dieſes unlöslich, ſo erhält man es leicht, indem man eine Auflöſung von neutralem Silbernitrat tropfenweiſe in eine ganz neutrale Auflöſung des organiſchen Kali- oder Natronſalzes gießt. Das wohl ausgewaſchene und getrocknete Salz kann ſodann analyſirt werden.

Iſt dagegen das Silberſalz auflöslich, ſo bereitet man es, indem man die Säure direkte mit waſſerhaltigem Silberoxyd oder kohlenſaurem Silber zuſammenbringt. Oft iſt es ſchon hinreichend, wenn man in eine neutrale, etwas koncentrirte Auflöſung von ſalpeterſaurem Silber eine ebenſo koncentrirte Auflöſung der organiſchen Säure gießt, die mit einer alkaliſchen Baſis geſättiget iſt. Nach einiger Zeit kryſtalliſirt das organiſche Salz und wird durch Dekantiren von der Mutterlauge geſondert, dann auf ungeleimtem Papier getrocknet.

Enthält das Silberſalz eine flüchtige Säure, ſo darf es nicht mittelſt Wärme getrocknet werden. In dieſem Falle kann man es leicht mit Hilfe der Luftpumpe entwäſſern, oder indem man es einige Tage lang neben eine Schale mit konzentrirter Schwefelſäure unter eine Glocke ſtellt.

Iſt das Silberſalz trocken, ſo läßt es ſich ſchon ſehr leicht bloß durch Zerſetzung in der Hitze analyſiren. Der Rückſtand iſt metalliſches Silber. Man macht dieſe Analyſe in einem kleinen Porzellan-Tiegel, der zuvor genau tarirt worden. Das Salz wird darin gewogen, hierauf mit dem Tiegel nach und nach erhitzt, und wenn die Säure verbrannt iſt, ſteigert man die Hitze bis zur Rothglut, um die etwa noch vorhandenen Spuren von Kohle zu zerſtören. Der Verluſt giebt nun das Gewicht der Säure und des in der Baſis enthaltenen Sauerſtoffs. Da man das Gewicht des

Silbers kennt, ſo berechnet man daraus ſeinen Sauerſtoffgehalt, der Gewichtsreſt drückt dann die Säuremenge aus.

Endlich ſchreitet man zur Elementaranalyſe des Silberſalzes, und verfährt ganz ſo wie beim Bleiſalz, wodurch man in den Stand geſetzt wird, die Reſultate beider Analyſen mit einander zu vergleichen.

2929. Streng genommen kann eine Säure ſelbſt noch etwas Waſſer zurückhalten, wenn ſie mit Silberoxyd verbunden iſt, und in dieſem Falle giebt es nur zwei Methoden, um ihre wahre Natur auszumitteln. Man weiß, daß die Aetherarten, welche mittelſt organiſcher Säuren gebildet werden, nur ein Atom Waſſer enthalten. Man weiß auch ferner, daß der nämliche Fall bei den neutralen getrockneten Salzen ſtatt findet, welche dieſe Säuren mit dem Ammoniak bilden.

Nun iſt es aber nicht immer leicht ausführbar, Aether mit dieſen Säuren zu erzeugen; in dem Falle jedoch, wo dieß leicht geht, nimmt man ſtets ſeine Zuflucht zu dieſer Art von Kontrolle. Die Analyſe des Aethers geſchieht ganz ſo wie die irgend einer andern organiſchen Subſtanz und ſeine ſtöchiometriſche Formel läßt ſich immer durch

$$A + H^8 C^8 + H^2 O$$

ausdrücken, wenn man nämlich unter A die Formel der als waſſerfrei angenommenen Säure verſteht.

Läßt ſich kein Aether darſtellen, ſo unterſucht man das Ammoniakſalz, was jedoch nicht immer leicht iſt, denn viele dieſer Verbindungen gehen ſehr leicht in ſaure Salze über, und kryſtalliſiren ſelbſt nur in dieſem Zuſtand.

Eine mit möglichſter Genauigkeit ausgeführte Arbeit über die Ammoniakſalze der organiſchen Säuren wäre aus dieſem Grunde ein äußerſt nützlicher und wünſchenswerther Beitrag zur organiſchen Chemie.

So lange bis man nun die Geſetze näher kennt, nach welchen dieſe Säuren ſich mit Ammoniak verbinden, muß man ſtets nur neutrale Salze zu erzeugen ſuchen, dieſe dann unter dem Recipienten der Luftpumpe entwäſſern, dafür ſorgen, daß ſie ihre Neutralität beibehalten, und dann gerade wie eine andere ſtickſtoffhaltige Subſtanz analyſiren.

Durch Rechnung findet man das Verhältniß der Säure, der Baſis und des Waſſers. Man hat Urſache anzunehmen, daß alle neutralen und trocknen Ammoniakſalze noch ein Atom Waſſer enthalten, welches nicht zur Konſtitution der Säure gehört, woraus man ſodann die Natur der waſſerfreien Säure beſtimmen kann.

2930. Die Analyſe der Ammoniakſalze dient auch zur ſchnellen Beſtimmung des Atomgewichts einer Säure. Hat man z. B. die freie Säure analyſirt und man verbrennt nachher mit Kupferoxyd eine hinreichende Menge ihres neutralen Ammoniakſalzes in einer Röhre, die zuvor von Luft entleert worden. Sammelt man alles durch dieſe Verbrennung erzeugte Gas und beſtimmt man das Verhältniß der Kohlenſäure zu deſſen Stickſtoffgehalt, ſo läßt ſich hieraus das Atomgewicht der Säure berechnen.

Zwei Volum Stickſtoff entſprechen einem Kohlenſäurequantum, welches ſtets gleich iſt der Anzahl von Kohlenſtoffatomen, welche in einemSäureatom vorhanden ſind.

Da man alſo findet, daß der Stickſtoff zur Kohlenſäure in dem Verhältniß von 1 zu 4 ſteht, ſo läßt ſich hieraus ſchließen, daß die Säure, wenn das Salz neutral iſt, 8 Atome Kohlenſtoff enthält.

Nachdem dieß feſtgeſtellt worden, kann man auch die Atome von Waſſerſtoff und Sauerſtoff berechnen, welche 8 Atomen Kohlenſäure entſprechen, und auf dieſe Weiſe erhält man das Atomgewicht der analyſirten Säure. Allein dieſe Säure kann mit Waſſer verbunden ſeyn, welches durch dieſen Verſuch nicht näher beſtimmt werden kann. Man muß deshalb, wenn dieſer Fall eintritt, zu den oben angegebenen Methoden ſeine Zuflucht nehmen.

2931. Iſt die zu analyſirende Subſtanz baſiſcher Natur, ſo verfährt man auf ähnliche Weiſe, berechnet aber dann das Atomgewicht aus einer der Verbindungen, welche ſie mit einer Säure bildet.

Es laſſen ſich verſchiedene Methoden anwenden. Die einfachſte beſteht darin, daß man eine gewiſſe Menge der

zuvor bei 120° getrockneten Baſis abwägt, dann in Alkohol auflöſt und die Auflöſung mit Waſſer verdünnt, um die Baſis ſehr zertheilt zu erhalten. Hierauf wird das Gemenge gekocht, um den Alkohol zu verjagen, und endlich die Baſis mit Schwefelſäure geſättigt. Zerſetzt man nachher das Neutralſalz durch Chlorbarium, ſo erhält man ſchwefelſauren Baryt, woraus man leicht das Gewicht der Schwefelſäure beſtimmen kann, welches zur Sättigung einer gegebenen Menge waſſerfreier Baſis erforderlich war.

Man kann auch das kryſtalliſirte ſchwefelſaure Salz nehmen, vier bis fünf Grammen davon durch Chlorbarium zerſetzen, und den erzeugten ſchwefelſauren Baryt wägen. Um die Menge der darin enthaltenen, organiſchen Baſis zu beſtimmen, analyſirt man es mittelſt Kupferoxyd. In ſolchen Fällen iſt es nöthig, nach der Röhre mit Chlorcalcium eine andere mit einem Gemenge von Borax und Bleiüberoxyd angefüllte Röhre anzufügen, damit das kleine Quantum ſchweflichter Säure abſorbirt werde, die etwa das Gewicht der durch den Kaliapparat abſorbirten Kohlenſäure vermehren könnte.

Der auf dieſe Weiſe beſtimmte Kohlenſtoff dient zur Berechnung der Baſis ſelbſt, ſo daß, wenn die Säure nebſt der Baſis zuſammengenommen nicht die ganze Menge des ſchwefelſauren Salzes ausdrückt, man aus dem Verluſt das Gewicht des im Salze enthaltenen Kryſtalliſationswaſſers beſtimmen kann, das zuweilen durch die gewöhnlichen Entwäſſerungsmethoden nicht gänzlich fortgeſchafft werden kann.

Dieſes bei den Pflanzenalkalien anwendbare Verfahren kann nach Liebig ſehr leicht kontrollirt werden. Man verbindet die trockne Baſis mit waſſerfreier Salzſäure und beſtimmt die Gewichtszunahme, die durch dieſe Verbindung ſtatt findet. Der Apparat beſteht aus einem Ballon, aus dem ſich Salzſäure entbindet, ferner aus einer Röhre mit geſchmolzenen Chlorcalcium zum Trocknen des ſalzſauren Gaſes, und endlich aus einer Kugel, welche die getrocknete nnd gewogene Baſis enthält, auf die zuletzt noch eine kleine Röhre mit Chlorcalcium folgt. Man läßt die Entbindung der Salzſäure

ungefähr eine Stunde dauern, wobei man die Kugel von Zeit zu Zeit etwas ſchüttelt, um die Oberfläche zu ändern, und ſie bis auf 100 erhitzt, damit die Verbindung leichter erfolgt. Nach Verfluß dieſer Zeit unterbricht man die Entbindung von ſalzſaurem Gaſe und bläſt Luft ſtatt derſelben hinein, die man ebenfalls längs durch die Chlorcalciumröhre gehen läßt. Iſt alle Salzſäure ausgetrieben, ſo wird die Kugel abgenommen und gewogen.

Das erzeugte Salz wird in Waſſer aufgelöſt und muß neutral ſeyn; zerſetzt man es durch ſalpeterſaures Silber, ſo muß es eine der Gewichtszunahme der Kugel entſprechende Menge Chlorſilber liefern. Dieſe Kontrolle muß ſtets vorgenommen werden.

2932. Es giebt Körper, welche, obſchon ſie ſich mit Säuren verbinden laſſen, doch zu flüchtig ſind, als daß man ſie auf dieſe Weiſe unterſuchen könnte; hierher gehört z. B. der Kampher. Man wägt dann eine hinreichende Menge dieſes Körpers, z. B. ein Gramm, und bringt es auf Queckſilber in ein graduirtes Zylinderglas. Hierauf läßt man in dieſes ein beſtimmtes Maaß trockner Salzſäure und giebt nach und nach immer neue Portionen von Gas hinzu, bis endlich, indem das Queckſilber gleich hoch in und außerhalb des Glaszylinders ſteht, die Abſorption gänzlich aufgehört hat. Man mißt nun das übrige Gas, und findet, indem man es von dem hineingeleiteten Gaſe abzieht, das Volum und folglich auch das Gewicht derjenigen Gaſe, welche eine Verbindung eingegangen haben.

Gewöhnlich ſind dieſe Verbindungen ſchwach; ſie zerfallen oft ſchon an der Luft und halten keine Verminderung des Druckes aus; in gewiſſen Fällen können ſie auch ohne Zweifel ſalzſaures Gas auflöſen. Man darf daher ſolchen Reſultaten kein zu großes Vertrauen ſchenken, und nur in Ermanglung beſſerer Methoden, wird man wohl thun, dieſelben zur Beſtimmung der Atomgewichte derjenigen Körper anzuwenden, die keine feſtern Verbindungen eingehen.

2933. Hat man neutrale Körper, welche mit andern Stoffen keine Verbindungen bilden, ſo kann man ſie in drei

Abtheilungen bringen. Die erſten ſind flüchtig und ihr Atomgewicht läßt ſich aus der Dichtigkeit ihres Dampfes beſtimmen; die zweiten ſind fix, ſtammen aber von Körpern her, deren Atomgewicht aus einer ſehr einfachen Reaction erkannt wird, oder die ſich äußerſt leicht in Subſtanzen verwandeln laſſen, deren Atomgewicht bekannt iſt; endlich ſind die Körper der letzten Abtheilung auch fix, laſſen ſich aber nicht, in Folge einer beſondern und ganz entſchiedenen Reaction, irgend einer andern Subſtanz anreihen. Im erſten Falle kann das Atomgewicht beſtimmt werden, im zweiten erhält man eine Atomzahl, welche wenigſtens mit der wahren in einem einfachen Verhältniſſe ſteht; im letztern Falle aber hat man keine Kontrolle für die Analyſe, weshalb ſie ſehr unſicher bleibt, und nur als eine Annäherung zur Wahrheit betrachtet werden muß, die erſt durch neu zu entdeckende Thatſachen beſtätigt werden kann.

2934. Hat man eine flüchtige Subſtanz, ſo kann man ſehr leicht die Dichtigkeit ihres Dampfes beſtimmen; man erhitzt nämlich einen Ballon, deſſen Hals in eine Spitze ausgezogen iſt, und in welchen man einen Ueberſchuß von der zu unterſuchenden Subſtanz gebracht hat, in einem Bad, deſſen Temperatur ungefähr 20 bis 40° iſt und den Siedepunkt der Subſtanz überſteigt. Sobald nun durch Kochen die überſchüſſige Subſtanz aus dem Ballon ausgetrieben iſt, ſchmelzt man deſſen Spitze mittelſt eines Löthrohrs zu. Man erhält auf dieſe Weiſe ein bei bekannter Temperatur mit Dampf gefülltes Gefäß, deſſen Spannung gleich dem Druck der Luft iſt, den das Barometer in dem Moment angiebt, wenn der Ballon zugeſchmolzen wird. Beſtimmt man hierauf das Volum des Ballons und das Gewicht der darin befindlichen Subſtanz, ſo läßt ſich hieraus die Dichtigkeit des Dampfes berechnen.

Dieſes Verfahren läßt ſich nur bei gleichartigen und vollkommen reinen Subſtanzen anwenden. Da man immer einen Ueberſchuß von dem Stoffe nehmen muß, um die Luft aus dem Ballon auszutreiben, ſo iſt es auch begreiflich, daß, wenn jener durch irgend einen fremdartigen fixen Körper ver-

unreinigt wäre, ſich dieſer im Gefäße feſtſetzen und das Gewicht des Dampfes ſcheinbar vermehren würde. Produkte, die rein genug ſind, um ziemlich genaue analytiſche Reſultate zu geben, können daher aus dem angeführten Grunde noch bei dieſer Art von Verſuchen ſehr zweifelhafte Reſultate geben; weshalb man hierzu nur abſolut reine Stoffe anwenden kann.

Ich werde nun die Apparate, welche ich ſeit geraumer Zeit anwende, näher beſchreiben, und die Vorſichtsmaaßregeln angeben, welche mir unter verſchiedenen obwaltenden Umſtänden nöthig zu ſeyn ſchienen; zugleich werde ich die von Mitſcherlich bei dieſem Verfahren eingeführte Modifikation erwähnen. Dieſe beſtehen vorzüglich darin, daß man ſtatt der Ballone cylindriſche Röhren nimmt, welche an einem Ende ſpitzig ausgezogen ſind. Da die Anwendung dieſer Röhren beſonders geformte Keſſel erfordert, ſo habe ich mich nie derſelben bedient. Ich bin übrigens feſt überzeugt, daß die Dichtigkeitsbeſtimmung der Dämpfe ſo leicht iſt, daß bald jeder, etwas ſorgfältig arbeitende Chemiker ſich dieſes Verfahrens bedienen wird, um die Analyſe der flüchtigen Körper dadurch zu prüfen. Man muß alſo dieſe Operation ſo einfach als möglich laſſen, und ſie recht praktiſch machen, ſo daß man ſie mit einem gewöhnlichen Keſſel und einigen Stücken Eiſendraht leicht ausführen kann. So verfuhr ich gleich anfangs und behielt daſſelbe Verfahren bis jetzt immer bei, weil ich nie die Abſicht hatte, einen Apparat mehr für die phyſikaliſchen Kabinette zu erfinden, ſondern, weil ich den Chemikern ein einfaches und vorzüglich praktiſches und doch genaues Verfahren an die Hand geben wollte. Die Röhren bieten übrigens den bedeutenden Nachtheil dar, daß ſie zu wenig Gas aufnehmen, wenn man ſie nicht von ſtarkem Durchmeſſer nimmt, in welchem Falle ſie wiederum ſchwer in eine Spitze ausgezogen werden können; wollte man dagegen ſehr lange Röhren vorziehen, ſo erforderten dieſe koſtſpielige und unbequem zu handhabende Apparate.

2935. Um die Dichtigkeit eines Dampfes zu beſtimmen, muß man, um für jeden möglichen Fall gerüſtet zu ſeyn, folgende Apparate vorräthig haben:

1.) Eine Wage, auf der man 100 Grammen bis auf 1 Milligramm genau abwägen kann;

2.) Ein Thermometer, welches bis zum Siedepunkt des Queckſilbers ſteigen kann;

3.) Ein richtiges und genaues Barometer;

4.) Eine ganze Glocke, welche nach Kubikcentimetern graduirt iſt, und ungefähr 100 bis 150 Cubikcentimeter aufnehmen kann, während ſie zugleich noch ein Fünftel Kub. Centimeter mit Genauigkeit angiebt. Sie braucht nur zwei Centimeter weit zu ſeyn. Iſt man mit dieſen Apparaten verſehen, ſo läßt ſich mittelſt derſelben die Dichtigkeit aller Dämpfe leicht beſtimmen.

Bekannt iſt, daß das ſpezif. Gewicht eines Dampfes gefunden wird aus dem Gewichte eines gegebenen Volums dieſes Dampfes, der bei bekannter Temperatur und genau beſtimmtem Luftdruck gemeſſen wird. Man reduzirt dann durch Rechnung das Dampfvolum auf die Temperatur von 0°, und den Druck von 0,760 Meter, und erhält ſo das Gewicht eines Bruchtheils vom Liter Dampf. Daraus berechnet man leicht das Gewicht eines ganzen Liters, und erhält ſo die Dichtigkeit des Liters vom unterſuchten Dampf, verglichen mit der bekannten Dichtigkeit der Luft.

2936. Das Gefäß, in welchem der Dampf erzeugt werden ſoll, iſt ein gewöhnlicher Ballon aus reinem Glas, welches von gleicher nicht zu ſtarker Dicke ſeyn muß. Der Inhalt darf zwiſchen 250 bis 500 Kub. Meter betragen; gröſſere Ballone ſind unnütz, wollte man aber kleinere von etwa nur 100 Kub. C. M. nehmen, ſo können dieſe Veranlaſſung zu bedeutenden Irrthümern geben. In ſolchen Fällen äußern die gewöhnlichen Fehler in der Beſtimmung des Inhalts einen ſehr merklichen Einfluß auf das eigentliche Reſultat. Man ſpült den Ballon wiederholt mit deſtillirtem Waſſer aus, trocknet ihn dann und bläſt Luft mittelſt eines Blaſebalges hinein. Iſt der Ballon nun rein und trocken, ſo erweicht man den Hals nahe am Bauche vor der Lampe. Nachdem man dieſen eine Zeit lang erhitzt hat, zieht ſich der

Hals zuſammen, und das erweichte Glas wird dicker. Sobald dieß in hinreichendem Grade ſtattgefunden, zieht man den Hals zu einer langen Haarröhre aus, und krümmt dieſe ſchnell ſo, daß die gebogene Röhre einen rechten Winkel mit der vorigen Richtung des Halſes bildet. Die Figuren ſtellen die verſchiedenen Epochen dieſer übrigens ſehr einfachen Operation dar.

Man ritzt den Hals in a mit einem ſcharfen Flintenſtein und zieht etwas daran, damit die Röhre an der mit dem Stein bezeichneten Stelle glatt abbricht. Hierauf prüft man das haarröhrchenförmige Ende des Halſes mit einem Löthrohr: erweicht es leicht, ſo läßt ſich der Kolben ohne Schwierigkeit zuſchmelzen, und kann alſo angewendet werden.

Es trifft ſich zuweilen, und beſonders bei ſolchen Ballonen, welche lange an feuchten Orten gelegen ſind, daß das Glas ſchuppig wird, wenn man es vor der Lampe erhitzt. Außerdem kann ſich das Glas auch entglaſen und erhärtet dann. Zuweilen enthalten die Ballone auch etwas Blei, welches entweder abſichtlich beigemengt worden, oder nur durch bleihaltiges Scherbenglas zufällig hinzugekommen iſt. In dieſen drei Fällen ſchmilzt das Glas ſchlecht vor dem Löthrohr und die Spitze iſt dann ſchwer zuzuſchmelzen. Es iſt deshalb ſehr anzurathen, das Glas vorher zu probiren, wenn man nicht Gefahr laufen will, einen Verſuch zu machen, der erſt am Ende der Operation misglücken könnte.

Iſt der zu einer Spitze ausgezogene Ballon trocken und enthält er Luft, welche man im allgemeinen als trocken anſehen kann, ohne daß ein bedeutender Fehler daraus erwächſt, ſo bringt man ihn auf die Wage mit offner Spitze. Hat man eine Luftpumpe, ſo iſt es beſſer, ihn zuvor mit ſehr trockner Luft zu füllen. Man bringt den Ballon unter die Luftpumpe, pumpt die Luft aus und läßt dann wieder Luft hineintreten, welche zuvor durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre ſtrömen muß. Wiederholt man dieſelbe Operation zwei bis dreimal, ſo kann man die im Ballon enthaltene Luft vollkommen trocken erhalten. Hierauf bringt man nun den noch offnen Ballon auf die Waage und wägt ihn

ſehr genau. Zehen Minuten lang läßt man ihn darauf, um zu ſehen, ob das Gewicht ſich gleich bleibt. Nicht ſelten nimmt der Ballon zwei oder drei Milligrammen an Gewicht zu, was davon herrührt, daß derſelbe durch die Berührung mit den Händen etwas wärmer geworden iſt. Sobald das Gewicht unverändert bleibt, beſtimmt man die Temperatur im Gehäuſe der Waage ſelbſt, ſo wie die Barometerhöhe, und notirt ſolche.

Hat man die Luft im Ballon vorher nicht ausgetrocknet, ſo iſt dieſe Tara um einige Milligrammen zu gering; daher wird die Dichtigkeit des Dampfes etwas zu hoch gefunden. Allein ſelbſt in dem ungünſtigſten Falle, wenn nämlich die Luft faſt ganz mit Feuchtigkeit geſättigt iſt, ſo kann doch die gefundene größere Dichtigkeit das Reſultat des Verſuches nicht weſentlich ändern.

Hat man es mit einer Subſtanz zu thun, welche auf die atmosphäriſche Luft reagirt, ſo muß man den Ballon unter die Glocke einer Luftpumpe bringen, und die Luft auspumpen. Hierauf läßt man Kohlenſäure oder Waſſerſtoffgas hinein, und wiederholt die Operation zwei bis drei Mal. Der Ballon füllt ſich ſo mit Kohlenſäure oder reinem Waſſerſtoffgas; übrigens erheiſchen die Umſtände ziemlich ſelten dieſes Verfahren.

2937. Man erhitzt den Ballon hierauf gelinde, und taucht die Oeffnung in die entweder von Natur ſchon flüchtige, oder erſt durch mäßige Erwärmung geſchmolzene Subſtanz. Sobald der Ballon etwas kühler wird, ſteigt von der Flüſſigkeit hinein, und breitet ſich im Innern aus. Mehr als fünf bis ſechs Grammen ungefähr läßt man nicht hineintreten. Operirt man mit einem Körper, der bei 100° oder darüber kocht, ſo wird der Verſuch dadurch ſehr erleichtert. Iſt aber die Subſtanz ſehr flüchtig, ſo bildet ſich bei ihrem Eintritt in den warmen Ballon viel Dampf und dieſer, indem er ſich mit Luft mengt, hindert die Abſorption und verurſacht ſogar oft eine Verdünnung, in Folge deren eine neue Quantität Luft aus dem Ballon ausgetrieben wird. Um dieſen kleinen Nachtheil zu vermeiden, hält man die Spitze

des Ballons ununterbrochen in die Flüſſigkeit, begießt denſelben dann mit etwas Schwefeläther und bläſt darauf, um die Verdampfung deſſelben zu beſchleunigen. Die Abſorption erfolgt dann ſchnell und die Flüſſigkeit ſteigt in den Ballon.

Operirt man dagegen mit einer Subſtanz, deren Schmelzpunkt etwas höher iſt, ſo erſtarrt dieſe im Hals ſo bald ſie eindringt und hindert die weitere Abſorption. Um dieſem Uebelſtand zu begegnen, faßt man den Ballon mit einer Zange und erhitzt ihn auf Kohlenfeuer, ſo daß auch die Haarröhre an der Spitze heiß wird. Taucht man hierauf die Spitze in die flüſſige Subſtanz, ſo ſteigt dieſe in derſelben hinauf, ohne wieder zu erſtarren, und gelangt in den Bauch des Ballons, in welchen man die erforderliche Menge eintreten läßt. Sobald dieß geſchehen iſt, ſetzt man den Ballon in das heiße Bad, in welchem der Verſuch beendigt wird. Kocht die Subſtanz unter 80°, ſo wendet man hierzu Waſſer an; Oel dagegen, wenn ſie unter 200° kocht, und endlich das Roſe'ſche Metallgemiſch, wenn der Körper einen noch höhern Siedepunkt hat. Es iſt ſelbſt möglich, die Temperatur mit einem fetten Oelbad bis auf 300° zu bringen; allein dann muß man den Verſuch im Freien machen, um jede Feuersgefahr zu vermeiden. Wendet man dieſe Vorſichtsmaaßregel an, ſo kann man bei organiſchen Subſtanzen die leichtflüſſige Legirung entbehren.

Im Allgemeinen muß das Bad mindeſtens 20° oder beſſer noch 30 bis 40° über den Siedepunkt der Subſtanz erhitzt werden können. Die Erfahrung lehrt, daß wenn man es bei 8 bis 10° über jenen Siedepunkt bewenden läßt, ſo iſt die gefundene Dichtigkeit etwas zu groß. Der Irrthum könnte dann ein Zwanzigſtel oder ein Dreißigſtel betragen, da das Geſetz von Mariotte oder Gay-Luſſac dann nicht mehr ſtrenge Anwendung bei Dämpfen findet, wenn dieſe bei einer Temperatur beſtimmt werden, welche ihrem Verdichtungspunkt ſehr nahe liegt. Erhöht man die Temperatur aber 20 oder 30° darüber, ſo wird die Dichtigkeit ſehr genau gefunden.

2938. Man befeſtigt den Ballon einfach in einem Bad, welches in einem gußeiſernen Keſſel ſich befindet. Ich nehme z. B. einen ſtarken eiſernen Triangel, deſſen Arme in S Form gekrümmt ſind. Der Ballon wird auf dem Triangel gelegt, und mit drei Eiſendrähten darauf befeſtigt, die man über den Ballon zuſammendreht, ſo daß derſelbe nicht verrückt werden kann. Man taucht nun den Triangel in den Keſſel und erhält ihn darin durch drei Bleigewichte, welche man an die drei Arme hängt. Ein in das Bad geſtecktes Thermometer zeigt die Temperatur an. Man kann ſchon zuvor den Keſſel über das Feuer ſetzen, ſo daß die Temperatur des Bades auf 40 bis 50° ſteigt. Taucht man nun das Dreieck nebſt Ballon ſchnell hinein, ſo hat man nichts zu fürchten. Man verſtärkt das Feuer nach Bedürfniß, bis endlich der Siedepunkt der Subſtanz erreicht iſt.

Operirt man mit einem Waſſerbad, ſo läßt man dieſes kochen und erhält es in dieſer Temperatur wenigſtens zehen Minuten lang, ehe man den Ballon verſchließt. In dem Augenblick, wenn der Siedepunkt der Subſtanz erreicht iſt, ſieht man aus der Oeffnung den Dampf ſtoßweiſe entweichen, bald aber bildet derſelbe einen kontinuirlichen Strom. Iſt endlich die überſchüſſige Flüſſigkeit aus dem Ballon herausgetrieben, und es befindet ſich nur noch Dampf in demſelben, ſo hört das Ausſtrömen von Dampf faſt auf, ſo daß nur von Zeit zu Zeit noch kleine Portionen davon herausgetrieben werden, und zwar in dem Maaße, als die noch höher ſteigende Temperatur den Dampf ausdehnt.

Iſt endlich die Temperatur auf 100° gelangt und erhält ſich auf dieſem Punkte, ſo entbindet ſich nach einigen Minuten nichts mehr. Man thut jedoch beſſer, das Waſſer noch kurze Zeit im Sieden zu erhalten, damit man gewiß iſt, daß im ganzen Apparat die Temperatur gleichmäßig iſt. Den Ballon ſchmelze ich mit einem Löthrohr und einer einfachen Alkohollampe zu. Letztere beſteht aus einer Glasröhre, in der ein Docht ſich befindet, und die man mit einem 10 bis 12 Centimeter langen eiſernen Stiel hält. Es läßt ſich hierbei weder ein Wachs- oder Talglicht anwenden, da dieſe durch den aus dem Ofen emporſteigenden heißen Luftſtrom

ſchmelzen würden, wodurch der Docht in Unordnung geriethe, ſo daß das Zuſchmelzen nur äußerſt ſchwierig wäre. Mittelſt der kleinen Lampe, unter welche man eine Kohlenſchaufel ſetzt, die als Schirm das Aufſteigen des heißen Luftſtroms hindert, damit die Flamme nicht geſtört wird, ſchmelzt man die Mündung des Ballons augenblicklich zu. Sobald die Spitze geſchloſſen zu ſeyn ſcheint, bläſt man darauf, um ſie abzukühlen und gewiß zu ſeyn, daß ſie feſt zu iſt. Der Dampf verdichtet ſich und bildet eine Flüſſigkeitsſäule, welche durch die Kapillaranziehung in dem Ende der Röhre feſt gehalten wird. Iſt die Spitze nicht feſt geſchloſſen, ſo zeigt ſich dieſe Erſcheinung nicht.

2939. Hat man es mit einer Subſtanz zu thun, welche die Anwendung eines Oelbades erheiſcht, ſo iſt mehr Vorſicht nöthig, um die Gewißheit zu erlangen, daß die Temperatur des Bades mit der des Dampfes genau übereinſtimmt. Es iſt begreiflich, daß, wenn die Temperatur des Bades ſchnell ſteigt, das Oel ſtets heißer ſeyn wird, als der Dampf, der ſeine Wärme erſt vom Bad ſelbſt empfängt. Dieſes zeigt ſich jedoch nicht, wenn man ein Bad von konſtanter Temperatur nimmt, wie z. B. ſiedendes Waſſer; denn ſobald dieſes längere Zeit kocht, kann man verſichrt ſeyn, daß endlich ein Gleichgewicht der Temperatur in allen Theilen des Apparates eingetreten iſt. Vergleicht man beide Fälle, ſo findet man leicht das einzige Mittel, welches ſich zur Vermeidung dieſes nachtheiligen Umſtandes beim Oelbad anwenden läßt.

Hat man nämlich die Temperatur ſo weit geſteigert, daß ſie ſich bis auf 15 oder 20° dem Punkte nähert, auf welchem ſie feſt ſtehen bleiben ſoll, ſo verſchließt man alle Ausgänge des Ofens, um das Feuer zu erſticken, wodurch nun die Temperatur ſchon langſamer ſteigt. Iſt man endlich nur noch 5 oder 6° von dem beſtimmten Temperaturgrade entfernt, ſo nimmt man das Feuer aus dem Ofen. Nunmehr ſteigt die Temperatur ſehr langſam und es wird allmählig ein Gleichgewicht derſelben zwiſchen dem Oel und Dampf hergeſtellt. Hat man den geſuchten Hitzgrad erreicht, ſo ſchmelzt man den Ballon zu, und in demſelben Momente

beſtimmt man auch die durch das Thermometer angezeigte Temperatur nebſt dem Luftdruck, welcher gewöhnlich nicht Zeit hatte ſich zu verändern.

2940. Sobald man den Keſſel vom Feuer genommen hat, nimmt man auch den Triangel nebſt dem Ballon heraus läßt dieſen abtropfen und erkalten. Hierauf macht man den Ballon los und trocknet ihn aufs Sorgfältigſte ab. Nachdem er trocken und erkaltet iſt, wird er gewogen, und die Zunahme oder der Verluſt an Gewicht genau beſtimmt.

Man taucht hierauf die Spitze des Ballons in Queckſilber und bricht ſie ab, nachdem man dieſelbe zuvor unter Queckſilber mit einem Flintenſtein geritzt hat. Das Queckſilber tritt nun in den Ballon und erfüllt ihn, wenn die Subſtanz alle Luft aus dem Kolben herausgetrieben hat. Im entgegengeſetzten Fall bleibt noch Luft in demſelben, die man in Rechnung nimmt. War wirklich Luft vorhanden, ſo hat dieß auf den Verſuch keinen anderen Einfluß, als wenn man einen kleineren Ballon angewendet hätte, der gerade um ſo viel kleiner geweſen wäre, als das in dem größeren Ballon zurückgebliebene Luftvolum beträgt. Um dieſes Luftvolum zu meſſen, bricht man nach und nach mittelſt eines Zängchens den haarröhrchenförmigen Hals des Ballons unter dem Queckſilber ſelbſt ab, und fährt ſo lange mit dem Abbrechen fort, bis der Hals anfängt weiter zu werden. Unterließe man dieſes Erweitern der Oeffnung, ſo könnte man unmöglich die Luft umleeren und meſſen.

Indem man den Ballon unter einer kleinen Glocke umſtürzt, ſammelt man die Luft und bringt dieſelbe nun über Waſſer. Hier kann man ſie in eine graduirte Glasröhre umleeren und genau meſſen, wobei man die Temperatur des Waſſers genau bemerkt. Iſt der Verſuch wohl gelungen, ſo hat man ſelten mehr als zwei bis drei Kubikcentimeter Luft übrig, ja bisweilen nur einen halben Kub. Centimeter oder noch weniger.

Um den Geſammtinhalt eines Ballons zu finden, gießt man das darin befindliche Queckſilber in eine enge graduirte Glocke. Man kann auch nöthigenfalls das Queckſilber ausleeren und den Ballon mit Waſſer füllen und wägen, wodurch man den Inhalt noch genauer beſtimmen könnte.

2941. Mittelſt dieſer Angaben iſt es leicht, das Gewicht ſowohl als das Volum des Dampfes zu beſtimmen, und daraus wiederum läßt ſich höchſt einfach ſein ſpecifiſches Gewicht finden. Das Gewicht des Dampfes ergiebt ſich aus dem Gewichtsüberſchuſſe des mit Dampf gefüllten Ballons, und dem aus dem Ballon ausgetriebenen Gewichte der Luft welches berechnet werden muß. Kennt man das Volum des Ballons, die Temperatur und den Druck der Luft, im Momente des Wägens, ſo reduzirt man dieſes Volum auf 0° und 0,76 Barometerſtand. Das korrigirte Volum wird nun leicht in Gewicht umgewandelt, da man genau weiß, wie viel ein Liter Luft von erwähnter Temperatur und Druck wiegt. Addirt man dieſes Gewicht zu dem gefundenen Ueberſchuß, ſo erhält man das Gewicht des Dampfes. Sein Gewicht iſt etwas umſtändlicher zu berechnen, und da der Ballon ſich anfangs ausgedehnt hat, ſo muß man ſein Volum zuerſt bei der Temperatur beſtimmen, auf welche man den Dampf gebracht hat, was deshalb leicht iſt, weil man die kubiſche Ausdehnung des Glaſes für jeden Thermometergrad innerhalb der Grenzen, in welchen dieſe Verſuche angeſtellt werden, genau kennt.

Hat man ſo das wahre Volum des Dampfes bei der Temperatur und dem Luftdruck gefunden, bei welchem der Ballon geſchloſſen worden iſt, ſo reduzirt man daſſelbe auf 0° und 0,76. Iſt Luft im Ballon geblieben, ſo korrigirt man das Volum derſelben, indem man die Feuchtigkeit, Temperatur, und den Druck berückſichtigt, und reduzirt es gerade ſo, als wenn ſie trocken wäre auf 0° und 0,76. Zieht man das letztere Volum vom vorigen ab, ſo erhält man das wahre Volum des Dampfes. Iſt aber Luft im Ballon geblieben, ſo muß man deren Gewicht berechnen, um es auch von dem zuvor gefundenen Gewichte des Dampfes abziehen zu können.

Nach dieſen vorausgegangenen verſchiedenen Operationen bleibt das Gewicht und das Volum des reinen Dampfes. Man berechnet daraus das Gewicht des Liters und folglich auch die Dichtigkeit des Dampfes. Hat man einige Uebung in dieſer Art von Berechnungen erlangt, ſo braucht

man nicht länger als zehen Minuten, um ein Reſultat zu finden. Es iſt übrigens auch einleuchtend, daß ungeachtet der beträchtlichen Zahl von Angaben, welche hierbei zu berückſichtigen ſind, das Endreſultat doch vollkommen genau werden muß, oder wenigſtens hinreichend genau für dieſe Art von Beſtimmung.

Wir führen hier ein Beiſpiel an, um die Auffaſſung dieſer Details zu erleichtern. Man findet daſſelbe in der Reihe von ähnlichen Beiſpielen, welche uns nöthig zu ſeyn ſchienen, um den Leſer vertraut zu machen, mit den bei organiſchen Analyſen üblichen Verfahrungsarten und Berechnungen, und hiermit beſchließen wir dieſes Kapitel.

Zum Verſtändniß der Beiſpiele von Berechnungen, die wir hier geben, erinnern wir an folgende angenommene Zahlen.

	Atomgewicht.	Dichtigkeit.
Sauerſtoff . . .	100	1,1026
Kohlenſtoff . . .	38,26	0,4216
Waſſerſtoff . . .	6,25	0,0688
Stickſtoff	88,52	0,9767
Chlor	221,32	2,4460

2942. Eſſigſäure. Da man ſchon durch Austrocknen bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Rezipienten der Luftpumpe das eſſigſaure Blei gänzlich entwäſſern kann, ſo wandte Berzelius dieſes Salz zur Analyſe der Eſſigſäure an. Indem er das trockne Salz in einem Uhrglaſe verbrannte, und das erhaltene Bleioxyd oder Blei wog, fand er, daß 100 Theile deſſelben beſtehen aus 31,48 Eſſigſäure und 68,52 Bleioxyd. Daraus folgt nun, daß das Atomgewicht der Säure mittelſt folgender Proportion gefunden werden kann: $31{,}48 : 68{,}52 = x : 1394{,}5$.

Die letztere Zahl repräſentirt das Atomgewicht des Bleioxyds und x das der Eſſigſäure. Es ergiebt ſich daraus,

$$x = \frac{31.48 \times 1394.5}{68{,}52} \text{ oder } = 640{,}6 \text{ iſt.}$$

Andererſeits gab 1,060 Gramm deſſelben waſſerfreien eſſigſauren Salzes, welches 0,333 Gramm Eſſigſäure enthält,

0,574 Grm. Kohlenſäure und 0,180 Grm. Waſſer, als es gehörig mit Kupferoxyd verbrannt wurde.

0,574 Kohlenſäure enthalten	0,1588	Kohlenſtoff
0,180 Waſſer	0,0199	Waſſerſtoff
	0,1543	Verluſt, der d. Sauerſtoff repräſentirt.
	0,3330	Gew. d. Säure.

Geht man von dieſer Analyſe aus, ſo läßt ſich berechnen, daß 640,6 Eſſigſäure zuſammengeſetzt ſind aus

304,18	Kohlenſtoff
38,24	Waſſerſtoff
298,18	Sauerſtoff
640,60	Eſſigſäure.

Nun hat man noch die Anzahl der Elementaratome zu ſuchen, welche durch dieſe Zahlen ausgedrückt werden. Man erhält dieſe, indem man jede derſelben durch das Atomgewicht der Körper ſelbſt dividirt. Man hat alſo:

$$\frac{304{,}18}{38{,}26} = 7{,}95 \text{ Atome Kohlenſtoff}$$

$$\frac{38{,}24}{6{,}25} = 6{,}12 \text{ . . Waſſerſtoff}$$

$$\frac{298{,}18}{100} = 2{,}98 \text{ . . Sauerſtoff.}$$

Dieſe Zahlen differiren wenig von $C^8H^6O^3$, welches ſonach die ſtöchiometriſche Formel der waſſerfreien Eſſigſäure ſeyn muß; es leuchtet dieß um ſo mehr ein, wenn man die Reſultate, welche ſie liefern würde, mit denen des Verſuches vergleicht. Man hat dann:

Durch Rechnung	C^8 =	306,08	oder 47,5
	H^6 =	37,50	5,8
	O^3 =	300,00	46,7
		643,58	100,0
Aus dem Verſuche	Kohlenſtoff	304,18	oder 47,6
	Waſſerſtoff	38,24	5,9
	Sauerſtoff	298,18	46,5
		640,60	100,0

Dieſe Analyſe, welche ſchon vor 20 Jahren gemacht worden iſt, zeigt jene kleinen Fehler, welche bei Analyſen,

die heut zu Tage angeſtellt werden, ebenfalls noch vorkommen. Man kann dieſe Fehler, da ſie die Formeln nicht ändern, unbeachtet laſſen, wenn man überhaupt nur mit ganz reinen Stoffen arbeitet, und die Analyſe ſehr ſorgfältig öfter wiederholt, bis man konſtante Reſultate erhält.

2943. Benzoeſäure. Bei den frühern Verſuchen, welche Berzelius hierüber anſtellte, wurde die wahre Miſchung dieſer Säure verkannt, weil die Analyſe mit benzoeſaurem Blei angeſtellt worden, welches noch ein Atom Waſſer zurückhielt, das ihm durch die gewöhnlichen Entwäſſerungsmethoden nicht entzogen werden konnte. Dieſer Irrthum wurde berichtigt durch Liebig und Wöhler, welche das benzoeſaure Silber analyſirten. Dieſes Salz iſt waſſerfrei und wird zerlegt, indem man es in einem Porzellantiegel verbrennt, wobei es dann metalliſches Silber hinterläßt.

0,827 Grm. dieſes benzoeſauren Salzes gaben 0,389 Silber. Daraus ergiebt ſich die Proportion $0{,}827 : 0{,}389 = x : 1351{,}6$, in welcher x das Atomgewicht des benzoeſauren Silbers ausdrückt, wenn das des Silbers 1351,6 iſt. Man findet alſo $x = \frac{1351{,}6 \times 0{,}827}{0{,}389} = 2873{,}4$ Atomgewicht des benzoeſauren Silbers.

Da dieſes Benzoat ein Atom Silberoxyd enthalten muß, ſo ergiebt ſich aus der Differenz das Atomgewicht der Säure nämlich

2873,4	
1451,6	
1421,8	Atomgewicht der Benzoeſäure.

Nun enthalten ferner 0,600 vom nämlichen Benzoat 0,2964 waſſerfreie Säure, die mit Kupferoxyd verbrannt, gegeben haben: 0,122 Waſſer und 0,797 Kohlenſäure. Hieraus findet man wiederum

0,122 Waſſer	=	0,0135 Waſſerſtoff
0,797 Kohlenſäure	=	0,2205 Kohlenſtoff
		0,0624 Sauerſtoff oder Verluſt
		0,2964 analyſirte Säure.

Berechnet man aus dieſen Zahlen die Zuſammenſetzung der Benzoeſäure, indem man das vorerwähnte Atomgewicht annimmt, ſo würde man erhalten:

Kohlenſtoff . .	1057,9	oder nach Atomen	27,66
Waſſerſtoff . .	64,7		10,36
Sauerſtoff . .	299,2		2,99
	1421,8		

Dieſe Zahlen kommen der Formel $C^{28}H^{10}O^{3}$ ſo nahe, daß ſie als die richtige betrachtet werden kann, wenn man ſie mit den Reſultaten des Experimentes vergleicht; es verſchwindet dann eine kleine Abweichung, die ſich hier zeigt, und davon herrührt, weil das Atomgewicht der Säure, ſowohl als der Kohlenſtoff etwas zu gering angegeben iſt. Addirt man dieſe beiden Fehler hinzu, ſo hat man:

C^{28}	1071,28	74,7
H^{10}	62,50	4,3
O^{3}	300,00	21,0
	1433,78	100,0

Die Analyſe dagegen gab:

Kohlenſtoff	1057,9	74,4
Waſſerſtoff	64,7	4,5
Sauerſtoff	299,2	21,1
	1421,8	100,0

Dieſe Analyſe, welche mit möglichſter Sorgfalt von zwei der geſchickteſten Chemiker unſerer Zeit gemacht worden, zeigt, wie ſchwierig analytiſche Unterſuchungen organiſcher Subſtanzen ſind, welche ein großes Atomgewicht beſitzen. Es ergiebt ſich hier nämlich, daß ein Irrthum von einem Prozent im Gewichte, der bei der Eſſigſäure gleich Null zu achten iſt, hier einen Irrthum veranlaſſen kann, der faſt einem Atom Kohlenſtoff gleich kommt; man darf deshalb bei dem Waſſerſtoffe in ähnlichen Fällen ſich durchaus nie auf das Atomgewicht verlaſſen, wenn die Quantität dieſes Grundſtoffes beſtimmt werden ſoll.

Die ſublimirte und nachher geſchmolzene Benzoeſäure enthält ein Atom Waſſer, wie folgende Analyſe zeigt: 0,400 Säure geben 1,004 Kohlenſäure und 1,180 Waſſer, welche entſprechen

0,2778	Kohlenſtoff	oder	69,45
0,0199	Waſſerſtoff		4,99
0,1023	Sauerſtoff		25,56
0,4000			100,0

Berechnet man nach dieſer Analyſe, die Atomzahl, ſo findet man

1,81 At. Kohlenſtoff	oder	28,3 Kohlenſtoff
0,79 At. Waſſerſtoff		12,3 Waſſerſtoff
0,2556 At. Sauerſtoff		4,0 Sauerſtoff

woraus ſich die Formel $C^{28}H^{12}O^{4}$ ergiebt. Da man nun weiß, daß die waſſerfreie Säure aus $C^{28}H^{10}O^{3}$ beſteht, ſo muß die richtige Formel für die ſublimirte Säure $C^{28}H^{10}O^{3}+H^{2}O$ ſeyn.

Dieſe Reſultate ſtimmen auch ganz mit der Dichtigkeit des Benzoeſäuredampfes überein, der nach meinen und Mitſcherlichs Verſuchen ungefähr = 4,270 iſt. Nun hat man durch Rechnung

28 Volum Kohlenſtoff . .	$28 \times 0,4216 =$	11,8048
12 . . Waſſerſtoff . .	$12 \times 0,0688 =$	0,8256
4 . . Sauerſtoff . .	$4 \times 1,1026 =$	4,4104
		17,0408

Würden ſich dieſe Volume in ein einziges verdichten, ſo hätte man 17,04 als Dichtigkeit des Dampfes, allein die Dämpfe derjenigen Subſtanzen, deren Siedepunkt niedriger als der des Queckſilbers iſt, haben nie ein ſo großes ſpezifiſches Gewicht. Andere Verſuche lehrten mich übrigens, daß für die waſſerhaltigen Säuren, jedes Atom vier Volume Dampf giebt, gerade wie bei den Waſſerſtoffſäuren. Dividirt man die vorerwähnte Zahl durch vier, ſo hat man $\frac{17,0408}{4} = 4,260$, welche Zahl mit 4,270, die durch den Verſuch gefunden worden, faſt ganz übereinſtimmt.

2944. **Morphin.** Das Verfahren, welches bei allen analytiſchen Unterſuchungen über die organiſchen Baſen anzuwenden iſt, wurde von Liebig in der intereſſanten Abhandlung, in welcher derſelbe ſeinen vortrefflichen Kondenſator kennen lehrt, ſo genau beſchrieben, daß es ſchon hinreicht,

wenn wir hier nur eines der dort erwähnten Beiſpiele anführen.

Nachdem Liebig die Gewißheit erlangt hatte, daß das Morphin bei 120° alles Kryſtallwaſſer verliert, unterſuchte er dieſe Baſis, nachdem ſie vorher bei der oben erwähnten Temperatur entwäſſert worden war.

0,365 Grm. dieſes Morphins gaben um 0,955 Kohlenſäure.

0,553 „ desgl. gaben 0,318 Waſſer

0,619 „ desgl. gaben 24,39 Kub. Centimeter trocknen Stickſtoff v. 0° Temp. und 0,76 Meter Barometerſtand. Der Kohlenſtoff und Waſſerſtoff wird nach der bekannten Zuſammenſetzung der Kohlenſäure und des Waſſers berechnet. Hinſichtlich des Stickſtoffs aber weiß man, daß ein Kub. Centimeter dieſes Gaſes bei 0° und 0,76, wenn es trocken iſt, 0,001267 Grm. wiegt, wonach das Gewicht des erhaltenen Gaſes berechnet wird.

Dieſe drei Beſtimmungen geben alſo, wenn man ſie auf 100 Theile des trocknen Morphins reduzirt:

Kohlenſtoff . . .	72,3
Waſſerſtoff . . .	6,3
Stickſtoff . . .	4,9
Sauerſtoff . . .	16,5
	100,0

Das Atomgewicht des Morphins kann man auf verſchiedene Weiſe beſtimmen; die von Liebig angewandte Methode iſt aber äußerſt einfach und zweckmäßig, und verdient deshalb den Vorzug. Es beſteht dieſelbe, wie oben erwähnt, darin, daß man die Gewichtszunahme des Morphins beſtimmt, nachdem man einen Strom trockne Salzſäure damit in Berührung gebracht, während die Subſtanz in einem Bad kochenden Waſſers gehalten wurde.

Da 0,600 Morphin, 0,076 Salzſäure abſorbiren, ſo kann man aus folgender Proportion das Atomgewicht deſſelben finden:

0,600 : 0,076 = x : 455,14 folglich x = 3593.

Sucht man nun mittelſt der Elementar-Analyſe die Zuſammenſetzung der 3593 Th. Morphin zu beſtimmen, ſo erhält

man Zahlen, welche faſt ganz genau die Formel $C^{64}H^{36}$ Az^2O^6 geben, nach welcher jene Baſis beſtände aus:

C^{64}	=	2598,8	oder	72,2
H^{36}	=	224,6		6,2
Az^2	=	177,0		4,9
O^6	=	600,0		16,7
		3600,4		100,0

Aus Erfahrung weiß man ferner, daß 100 Th. waſſerfreies Morphin 106 bis 107 kryſtalliſirtes Morphin geben, welches folglich 6 bis 7 Kryſtallwaſſer enthält. Dieſes Waſſer enthält ungefähr das Drittel von dem Sauerſtoff, den man im waſſerfreien Morphin gefunden hat, ſo daß die Formel des kryſtalliſirten Morphins $C^{64}H^{36}Az^2O^6 + H^4O^2$ ſeyn müßte.

2945. Kampher. Die Elementar-Analyſe des gewöhnlichen Kamphers gab mir für 0,409 Th. dieſer Subſtanz 0,383 Waſſer und 1,167 Kohlenſäure, woraus man folgende Formel ableitet:

C^{10}	=	382,6	79,28	79,5
H^8	=	50,0	10,36	10,4
$O^{\frac{1}{2}}$	=	50,0	10,36	10,1
		482,6	100,0	100,0

Dieſe Formel iſt begreiflicherweiſe nur eine Annäherung, ſo lange das Atomgewicht des Kamphers nicht bekannt iſt; *allein* ſie kann auf verſchiedene Weiſe gefunden werden.

Bringt man Kampher in ein mit waſſerfreier Salzſäure gefülltes Zylinderglas, ſo wird derſelbe flüſſig und abſorbirt das Gas. Wiegt man die angewandte Subſtanz und mißt man zugleich die abſorbirte Säure, ſo ergiebt ſich, daß bei einem Druck von 0,760 M. von 1,019 Grm. Kampher 145 Kub. Centimeter Salzſäure von 0° Temp. abſorbirt werden. Reduzirt man das Gasvolum auf Gewicht, ſo findet man:

1,019	Kampher	81,3
0,235	Salzſäure	18,7
		100,0

Hieraus kann man die Proportion 1,019 : 0,235 = 455,14 : x herleiten, und findet dann x = 1972.

Multiplizirt man aber das nur näherungsweiſe aus der Elementar-Analyſe gefundene Atom mit vier, ſo erhält man 1930,4, woraus hervorgeht, daß, wenn der ſalzſaure Kampher als ein Neutralſalz betrachtet werden kann, die ſtöchiometriſche Miſchung ausgedrückt wird durch $C^{40}H^{32}O^{2}$. Da jedoch nichts beweist, daß dieſes Salz neutral iſt, und da es wichtig war, dieſes Reſultat auch auf anderem Wege zu beſtätigen, ſo beſtimmte man die Dichtigkeit des Kampherdampfes und ſorgte dafür, daß die Temperatur etwas höher, als bei den Verſuchen geſteigert wurde, welche ich bereits über dieſen Gegenſtand bekannt gemacht habe. Man verfuhr dabei auf folgende Weiſe. Zuerſt tarirte man den Ballon, wobei das Barometer auf 0,742 und das Thermometer auf 13,5° ſtand. Nachdem der Ballon und ſein Hals auf Kohlenfeuer erhitzt worden, tauchte man die Oeffnung in geſchmolzenen Kampher und ließ ungefähr 15 Grm. davon hineintreten. Hierauf wurde der Ballon in ein Oelbad gebracht, und allmählig bis auf 235° erhitzt. Das Feuer wurde nun zum Theil weggenommen, das Bad ſtieg aber demungeachtet bis auf 244°, und blieb auf dieſem Punkte einige Zeit feſt ſtehen. Man ſchmelzte den Ballon jetzt zu, und wägte ihn hierauf aufs Neue: er hatte 0,708 Grm. an Gewicht zugenommen.

Die Spitze wurde nun unter Queckſilber abgebrochen, wodurch ſich der Ballon gänzlich damit anfüllte. Als dieſes Queckſilber gemeſſen wurde, fanden ſich 295 Kub. Centimeter darin.

Dieſe Angaben reichen hin, die Dichtigkeit des Kampherdampfes genau zu berechnen.

Das Gewicht des Dampfes beſteht aus dem ſcheinbaren Gewicht 0,708 und aus dem Gewichte der beim Tariren, in dem Ballon eingeſchloſſenen Luft. Das Gewicht der letztern wird durch folgende Formeln gefunden:

$$\frac{295 \times 0{,}742}{0{,}760} = 288 \text{ Volum Luft von } 0{,}760 \text{ und } 13{,}5°$$

$$\frac{288}{1+(0{,}00375 \times 13{,}5^\circ)} = 274 \text{ Volum Luft von } 0{,}760 \text{ und } 0^\circ$$

$$274 \times 0{,}0012991 = 0{,}3559 \text{ Grm. Luft.}$$

Das Gewicht des Dampfes wird ſonach ſeyn 0,3559 + 0,7080 oder = 1,0639.

Das Volum dieſes Dampfes wird auf folgende Weiſe berechnet. Die durchs Thermometer beſtimmte Temperatur war 244°, allein aus den Verſuchen von Dulong und Petit weiß man, daß dieſe ſcheinbare Temperatur ſich auf 239 wirkliche oder Luftthermometer-Grade reduzirt. Die nämlichen Phyſiker haben gezeigt, daß bei dieſer Temperatur, wenn man von 0° ausgeht, das Glas ſich um 1/35000 ſeines Volums für jeden Thermometergrad ausdehnt. Das Volum des Ballons war demnach im Augenblick des Zuſchmelzens $295 + \frac{295 \times 239}{35000} = 297$ Kub. Centimeter

welches das Volum des Dampfes bei 239° und bei 0,742 M. Luftdruck iſt.

Das korrigirte Volum würde alſo ſeyn:

$$\frac{297 \times 0{,}742}{0{,}760} = 290 \text{ bei } 0{,}760$$

$$\frac{290}{1+(0{,}00375 \text{ M.} \times 239)} = 153{,}5 \text{ bei } 0^\circ \text{ und } 0{,}760 \text{ M.}$$

Folglich wiegen, nach jeder angebrachten Korrektion, 153,5 Kub. Centimeter Kampherdampf 1,0639 Grm., wenn die Temperatur zu 0° und der Druck 0,760 angenommen wird. Hieraus ergiebt ſich wieder

135,5 : 1000 = 1,0639 : x folglich x = 6,930 oder Gew. des Liters.
6,930 : x = 1,2991 : 1 „ „ x = 5,337 oder Dichtigkeit verglichen mit der Luft.

Nach der Analyſe und dem früher angegebenen Atomgewicht würde man alſo haben:

40 Vol.	Kohlenſtoff	=	16,8640
32 „	Waſſerſtoff	=	2,2016
2 „	Sauerſtoff	=	2,2052

$$\frac{21{,}2708}{4} = 5{,}3177$$

Folglich repräſentirt jedes Kampheratom vier Volume Dampf, und das aus dem Verſuche ſich ergebende Reſultat ſtimmt mit dem berechneten auf eine genügende Weiſe überein. Die ſtöchiometriſche Formel des Kamphers bleibt alſo $C^{40}H^{32}O^{2}$.

2946. **Stearin.** Das reine Stearin hat folgende Reſultate geliefert, als Lecanu es analyſirte:

Angewendete Subſtanz	. . 0,300		
Kohlenſäure	. . 0,846	= 0,23408	Kohlenſtoff
Waſſer	 0,336	= 0,03729	Waſſerſtoff

reduzirt man dieſe Zahlen auf den Prozentgehalt, ſo bekommt man

78,02	Kohlenſtoff
12,43	Waſſerſtoff
9,55	Sauerſtoff
100,0	Stearin

Da man noch keine Verbindung des Stearins kennt, ſo muß man ſein Atomgewicht auf andere Weiſe zu beſtimmen ſuchen. Es iſt nämlich bekannt, daß 100 Th. Stearin beim Verſeifen ungefähr 5 Th. Waſſer aufnehmen und 96,8 waſſerhaltige Stearinſäure nebſt 8 hydratiſchem Glycerin geben. Da dieſe Reaction nach ſtöchiometriſchen Verhältniſſen ſtatt finden muß, ſo ergiebt ſich hieraus die Proportion $6806 : x = 96{,}8 : 8$ alſo $x = 562$.

In dieſer Proportion drückt x die Menge des Glycerins aus, welches der Zahl 6806 oder einem Atom waſſerhaltiger Stearinſäure entſpricht; aber x iſt = 562 und das Atom waſſerhaltigen Glycerins wiegt 579. Es iſt klar, daß die Reaction ein Atom von jedem dieſer Körper erzeugt. Das Stearin verwandelt ſich alſo, indem es Waſſer bindet, in

$$C^{140}H^{134}O^{5} + H^{2}O \text{ und } C^{6}H^{6}O^{6} + H^{2}O$$

Wenn endlich die beiden Atome Waſſer, welche in dieſen Formeln aufgeführt ſind, bei der Reaction ſelbſt gebunden werden, ſo geben 100 Th. Stearin, 103 Stearinſäure und Glycerin, da es leicht durch einen aus den Zahlen 7385 und 7160 herzuſtellenden Proportionalanſatz zu berechnen iſt, indem jene Zahlen die Summa des Atomgewichts

dieſer beiden waſſerhaltigen und waſſerfreien Körper ſind. Da der Verſuch etwas mehr gegeben hat, ſo wird es ziemlich wahrſcheinlich, daß das Stearin die beiden Körper im waſſerfreien Zuſtand enthält. Es muß das Stearin alſo enthalten $C^{140}H^{134}O^{5}+C^{6}H^{6}O^{2}$; ſein Atomgewicht beſteht dann aus dieſen vereinigten Gewichten und enthält alſo:

C^{146}	5586	78,02
H^{140}	875	12,20
O^{7}	700	9,78
	7161	100,0

Dieſe Reſultate ſtimmen mit der oben angeführten Analyſe überein. Da übrigens die Anzahl der Atome ſehr groß iſt, und der Verſuch zur Ausmittlung des Waſſers, welches gebunden wird, noch nicht vollkommen genügt, ſo iſt es gut, wenn man ſich auf folgende Weiſe von der Wahrheit zu überzeugen ſucht.

Man ſieht, daß das als waſſerfrei angenommene Stearin genau 78 Kohlenſtoff enthält, welche Zahl durch die Analyſe gegeben iſt; nimmt man nun an, das Stearin enthielte 1 Atom Waſſer, ſo würde es 76,7 Kohlenſtoff enthalten; nimmt man dagegen zwei Atome Waſſergehalt an, ſo würde es nur 76,6 Kohlenſtoff enthalten.

Da durch den Verſuch der Kohlenſtoff auf ein halbes Prozent genau gefunden werden kann, ſo darf man daraus ſchließen, daß das Stearin wirklich waſſerfrei iſt.

Man bemerkt endlich, daß in den neutralen ſtearinſauren Salzen der Sauerſtoff der Baſis ſich zu dem der Säure wie 2:5 verhält, welches Verhältniß man auch in dem Stearin zwiſchen der Säure und dem Glycerin wahrnimmt; hier iſt jedoch nicht der Ort zu entſcheiden, ob in dem Glycerin die Säure nebſt der Baſis ſchon gebildet vorhanden ſind, oder ob dieſe ganz einfach als Produkte der Verſeifung betrachtet werden müſſen. Diejenigen Chemiker, welche dieſe Präexiſtenz anzunehmen geneigt ſind, werden in dieſem Verhältniß einen neuen Beweis für die Genauigkeit des Atomgewichts finden, welches man für das Stearin gefunden hat.

2947. **Chloral.** Nachdem dieſe Subſtanz, welche Chlor, Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff enthält, mit der größten Sorgfalt dargeſtellt worden, um ein reines Produkt zu erhalten, wurde ſie auf folgende Weiſe analyſirt.

Man wog in einer kleinen, an einem Ende verkorkten Röhre 0,437 davon, und gab nachher ungefähr eben ſo viel reinen Alkohol dazu. In eine andere achtzehen Zoll lange Röhre von grünem Glaſe wurde auf den Boden etwas reiner Kalk gegeben; nun wurde die erwähnte kleine Röhre in dieſe hineingeſteckt und der noch leere Raum der großen Röhre mit Kalk voll gefüllt. Man erhitzte ſie nun, gegen das offene Ende hin, bis zum Rothglühen und rückte nach und nach das Feuer mehr dem verſchloſſenen Ende zu. Als man bei derjenigen Stelle der Röhre angelangt war, an welcher die Subſtanz ſich befand, mußte man ein zu raſches Kochen zu vermeiden ſuchen, ſo daß ſich das Chloral nur langſam in Dampf verwandeln konnte.

In dem Maaße als dieſer nun durch den glühend heißen Kalk paſſirte, bewirkte er ein heftiges Erglühen, indem ſich Chlorcalcium, kohlenhaltige Gaſe und ein Abſatz von Kohle bilden; ſobald die Zerſetzung vollendet iſt, läßt man die Röhre erkalten.

Man hat die Vorſicht gebraucht, das Chloral mit Alkohol zu verdünnen, weil das reine Chloral, wenn es auf Kalk reagirt, eine wahre Exploſion verurſacht und alles aus der Röhre ſchleudert. Preßt man den Kalk zur Vermeidung dieſes Uebelſtandes etwas zuſammen, ſo iſt das Erglühen ſo heftig, daß die Röhre ſchmilzt und zerplatzt. Uebrigens bemerke ich noch, daß das Chloral der einzige chlorhaltige Stoff iſt, der bisher die Beobachtung dieſer Vorſichtsmaaßregel erheiſchte.

Man darf bei dieſen Analyſen nicht den gewöhnlichen gebrannten Kalk nehmen; er enthält ſtets Chloride, welche von der Aſche des beim Brennen deſſelben angewandten Brennmaterials herrühren. Man muß dieſen Kalk löſchen, und auf einem Leinentuch ſo lange waſchen, bis das ablaufende Waſſer keine Chloride mehr enthält; hierauf wird er

getrocknet und geglüht, wobei man die kleinen agglomerirenden Stücke, die ſich beim Trocknen bilden, ganz zu erhalten ſucht. Nach dem Ausglühen wird er noch warm in eine Flaſche mit Glasſtöpſel gethan. Die kleinen Stückchen, welche in dieſer Form in die Röhre gebracht werden, laſſen noch zwiſchen ſich genug Raum für den fortgehenden Dampf, ſind übrigens aber doch ſo porös, daß Gaſe ſie durchdringen können, daher die Zerſetzung vollſtändig und ganz gefahrlos erfolgt, indem durchaus kein Herausſchleudern ſtatt findet.

Die erkaltete Röhre wird auf einem Bogen Papier zerbrochen und alle diejenigen Glastheile weggeworfen, an welchen nichts adhärirt; die übrigen bringt man in eine weite Schale. Die Schale wird hierauf mit einem umgeſtürzten Trichter bedeckt, ſo daß alles von der Subſtanz ſich unter demſelben eingeſchloſſen befindet. Durch die offne Spitze des Trichters wird nun nach und nach Waſſer gegoſſen. Da der Kalk ſehr fein zertheilt iſt, ſo löſcht er ſich ſehr ſchnell und erzeugt ſo viel Hitze, daß die Maſſe nach allen Richtungen zerreißt und zerſpringt, und deshalb aus der Schale geſchleudert werden würde, wenn der Trichter ſie nicht zuſammenhielte. Hat man ſo viel Waſſer zugegoſſen, daß ſich ein dünner Brei bildet, ſo nimmt man den Trichter weg, und wäſcht ihn mit der Spritzflaſche ab; das Waſſer davon kommt ebenfalls in die Schale. In dieſe gießt man nun einen Ueberſchuß von reiner Salpeterſäure. Um die Auflöſung zu beſchleunigen, erwärmt man die Schale etwas und filtrirt dann die Flüſſigkeit, um die Kohle wegzuſchaffen. Die filtrirte Flüſſigkeit und das Waſchwaſſer wird in eine Flaſche mit Glasſtöpſel gebracht, und ſalpeterſaures Silber zugegoſſen; man ſchüttelt dann die Flaſche ſtark, und läßt ſie ruhig ſtehen, damit die Flüſſigkeit ſich klären kann. Hierauf giebt man noch ſalpeterſaures Silber zu, bis dieſes endlich im Ueberſchuſſe vorhanden iſt; man ſchüttelt die Flaſche wieder einige Minuten lang, und wenn das Silberchlorid ſich in einen Klumpen vereinigt zu haben ſcheint, gießt man alles in ein Glas mit koniſchem Fuß. Die Flaſche wird hierauf ſorgfältig ausgeſpült, und das Waſſer in das Glas gethan. Nachdem alles Chlorid vereinigt iſt, gießt man die helle Flüſ

5*

ſigkeit ab und ſtellt ſie bei Seite. Das Chlorſilber aber wird auf ein Filter gebracht und mit ſchwachem durch reine Salpeterſäure angeſäuertem Waſſer ausgewaſchen. Sobald das ablaufende Waſſer nicht mehr durch Kochſalz getrübt wird, trocknet man das Filter. Iſt dieſes getrocknet, ſo nimmt man das Chlorſilber ſo rein als möglich vom Filter ab. Die beiden verſchiedenen großen Porzellanſchalen werden nun tarirt. In die kleinere thut man das zuſammengewickelte Filter und in die größere das Chlorſilber; die erſtere wird hierauf bis zum Rothglühen erhitzt, wobei das Papier verbrennt. Nachdem alle Kohle verzehrt iſt, ſtürzt man die ganze Schaale auf die größere, in welcher das Chlorid ſich befindet. Man erhitzt hierauf beide Schalen bis der Boden der untern Schale roth glüht; in dieſer Temperatur erhält man ihn zehn Minuten lang, damit alles Chlorſilber ſchmilzt. Beide Schalen läßt man ſodann vollkommen kalt werden und wägt ſie. Die Zunahme des Gewichts giebt das Gewicht des Chlorſilbers, von dem man das Gewicht der Aſche des Filters abziehen muß, welches in den meiſten Fällen nicht mehr als ein Milligramm beträgt, wenn man feines Papier genommen hat.

Verfuhr man auf dieſe Weiſe, ſo lieferten 0,437 Chloral 1,266 Chlorſilber, welche 71,6 Prozent Chlorgehalt des Chlorals entſprechen. Andrerſeits aber haben 0,631 des nämlichen Chlorals, beim Verbrennen mit Kupferoxyd, 0,379 Kohlenſäure und 0,045 Waſſer gegeben. Aus dieſen verſchiedenen Reſultaten läßt ſich nun der Gehalt des Chlorals in Prozenten berechnen und man erhält dann: Kohlenſtoff 16,61, Waſſerſtoff 0,79, Chlor 71,60, Sauerſtoff 11,00. Dieſe Zuſammenſetzung giebt die ſtöchiometriſche Formel $C^4 H O Ch^3$ oder $C^8 H^2 O^2 Ch^6$, oder endlich jedes beliebige Multiplum der erſtern Formel. Man hat alſo

C^4	153,04	16,6
H	6,25	0,7
O	100,00	10,8
Ch^3	663,96	71,9
	923,25	100,0

Das Atomgewicht des Chlorals kann auf verſchiedenem Wege beſtimmt werden. Die Dichtigkeit ſeines Dampfes iſt nach Verſuchen 5,1; berechnet man ihn nun nach der gegebenen Formel, ſo hätte man

C^4	=	1,6864
H	=	0,0688
O	=	1,1026
Ch^3	=	7,3380
		10,1958

Nimmt man nun an, daß dieſe Zahl zwei Volume Chloral ausdrückt, ſo erhält man, wenn man dieſe Summe durch zwei dividirt, 5,0979 als Dichtigkeit des Chloraldampfes, welches mit dem Verſuche faſt gänzlich übereinſtimmt.

Da es nun wahrſcheinlich iſt, daß das Atom Chloral, ſo wie die Atome der meiſten neutralen Körper, vier Volume Dampf geben, ſo muß man daraus ſchließen, daß das wahre Atomgewicht dieſes Körpers der Formel $C^8 H^2 C^2 Ch^6$ entſpricht.

Das Chloral wird durch die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol erzeugt, und da dieſe Reaction ſehr einfach iſt und ſich nur darauf beſchränkt, daß dem Alkohol Waſſerſtoff entzogen und Chlor von demſelben aufgenommen wird, ſo darf man wohl annehmen, daß dieſe Reaction ſo ſtatt findet, daß man ſchon aus ihr ſelbſt das Atomgewicht des Chlorals beſtimmen kann. Man muß deshalb das durch den Dampf gegebene Gewicht dieſer Prüfung unterwerfen.

Die Formel des Alkohols iſt gleich $C^8 H^{12} O^2$
Die des Chlorals = = = = = = $C^8H^2O^2Ch^6$
Es hat alſo der Alkohol verloren = H^{10}
und dagegen aufgenommen = = = = = Ch^6

um aus jedem Atom Alkohol ein Atom Chloral zu erzeugen, was, aus der Einfachheit der Verhältniſſe zu ſchließen, die Formel ſehr wahrſcheinlich macht.

Unterſucht man andererſeits die Einwirkung der Alkalien auf das Chloral, ſo findet man, daß dieſer Körper ſich in Ameiſenſäure und in Chloroform verwandelt, deſſen Formel durch $C^4H^2Ch^6$ ausgedrückt wird. Die für das Chloral ange-

nommene Formel erklärt dieſe Reaction ſehr gut, denn nimmt man an, daß hier Waſſer gebunden, was unerläßlich iſt, ſo hat man

$$C^8 O^2 H^2 Ch^6 + H^2 O = C^4 H^2 O^3 + C^4 H^2 Ch^6$$

und da ſelbſt das Chloroform durch Einwirkung der Alkalien in Chlorid u. ameiſenſ. Salz ſich verwandelt, ſo wird, auſſer den in dieſer Formel ausgedrückten Thatſachen, noch die Bildung von etwas Chlorid und etwas ameiſenſaurem Salz ſtatt finden, die aber keineswegs die Auffaſſung des Hauptphänomens hindern.

Demnach leiten die Eigenſchaften, die Bildung und die Reactionen des Chlorals auf die Formel $C^8 H^2 O^2 Ch^6$, welche einſtweilen ſo lange angenommen werden muß, bis es gelingt, daſſelbe mit irgend einem bekannten und mit kräftiger Verwandtſchaft begabten Körper zu verbinden.

2948. Salicin. Nach der von Pelouze und J. Gay-Luſſac bekannt gemachten Analyſe enthält das Salicin in 100 Th. Kohlenſtoff 55,49, Waſſerſtoff 6,38 und Sauerſtoff 38,13. Sucht man nun die einfachſte Atomzahl, welche dieſer Analyſe entſpricht, ſo erhält man:

C^{15}	573,9	55,3
H^{10}	62,5	6,0
O^4	400,0	38,7
	1036,4	100,0

Da aber das Salicin ein indifferenter Körper iſt, und keine Verbindung eingeht, ſo kann die Richtigkeit dieſer Formel auf keine Weiſe bewieſen werden, und man könnte eben ſo gut das Doppelte, Dreifache, Vierfache ꝛc. derjelben annehmen. Auch läßt ſich nicht beweiſen, ob die genannte Formel nicht vielleicht gerade nur ein Submultiplum der eigentlichen Formel des Silicins iſt, denn ohne die durch den Verſuch gefundenen Zahlen weſentlich zu verändern, kann man auch andere Formeln annehmen. Nehmen wir jedoch dieſe Zahlen als richtig an, ſo iſt die oben bezeichnete Formel als die allein paſſende zu betrachten.

So oft man eine indifferente und fixe Verbindung unterſucht, ſtößt man auf dieſelben Schwierigkeiten; um aber doch ein Reſultat von einiger Wahrſcheinlichkeit zu erhalten, muß man ſeine Zuflucht zu den Reactionen nehmen,

durch welche die Subſtanzen verändert werden, und dann die erzeugten Produkte aufs Sorgfältigſte unterſuchen. Man kann wohl im Allgemeinen behaupten, daß, indem man dieſe Art von Verbindungen der Einwirkung von Baſen oder Säuren ausſetzt, man faſt immer neue Körper erzeugt, deren Atomgewicht beſtimmbar iſt, und die zu dem erſten Körper in ſo einfacher Beziehung ſtehen, daß ſein eigenes Atomgewicht ſehr ſicher daraus gefunden werden kann.

Will man nur einen Schritt in der organiſchen Analyſe thun, ſo begnügt man ſich mit den erſten rohen Formeln. Beſtimmt man aber das Atomgewicht durch zweckmäßige Verſuche, ſo iſt dieß der zweite, weit wichtigere Schritt. Gewähren aber dieſe ſtöchiometriſchen Formeln Aufſchlüſſe, mit deren Hilfe man viele Erſcheinungen in Verbindung mit einander bringen, und neue Reſultate voraus beſtimmen kann, ſo darf man behaupten, daß ſich die organiſche Chemie, wenigſtens in dieſer Hinſicht, zu dem Range einer eigentlichen Wiſſenſchaft erhoben hat. Dieſen dritten Geſichtspunkt wollen wir nun in dem folgenden Kapitel gehörig zu würdigen verſuchen.

Capitel III.

Allgemeine Betrachtungen über die Theorie der Miſchung organiſcher Körper.

2949. So lange man ſich nur Rechenſchaft zu geben ſuchte, von der Natur und der Menge der Elementarbeſtandtheile, welche in die Miſchung einer organiſchen Subſtanz eingehen, und ſich ſchon damit begnügte, ſein Atomgewicht durch genaue Verſuche zu beſtimmen, blieb man in dem Gebiete der Erfahrung. Sind die unterſuchten Stoffe rein, die Methoden genau, und hat man die Unterſuchungen mit aller Sorgfalt und Umſicht vorgenommen, ſo müſſen auch die erhaltenen Reſultate der abſoluten Wahrheit wenigſtens ſehr nahe kommen, wenn gleich dieſe nicht immer vollkommen erreicht wird.

Aber angenommen, daß auch alle organiſchen Stoffe analyſirt und ihr Atomgewicht aufs ſchärfſte beſtimmt worden, ſo würde dieß doch keine eigentliche Wiſſenſchaft genannt werden können, wenn alle Thatſachen iſolirt ſtehen blieben, und nicht durch ein gemeinſchaftliches Band mit einander in Verbindung gebracht würden. In dieſem Falle würde die eigentliche organiſche Chemie erſt noch begründet werden müſſen; denn wenn eine Wiſſenſchaft auf Thatſachen beruht, ſo kann von ihrer Exiſtenz eigentlich erſt dann die Rede ſeyn, wenn dieſe Thatſachen ſyſtematiſch geordnet werden, und wenn im Syſtem höchſtens nur einzelne Lücken noch zu ergänzen bleiben, während ſonſt Alles im klaren und methodiſchen Zuſammenhange mit einander ſteht.

In dieſer Hinſicht bieten ſich aber Schwierigkeiten dar, die ohne Zweifel noch lange Zeit durch die dem Forſcher

jetzt zu Gebote ſtehenden Mittel nicht beſeitigt werden können.

Einige Chemiker z. B. behaupten, daß die organiſchen Körper bloß aus Elementen beſtünden, und nicht erſt aus der Vereinigung einfacher präexiſtirender Verbindungen der Elementarſtoffe hervorgegangen ſeyen; dieſe Chemiker nehmen dieſe Theorie der Miſchung bloß bei unorganiſchen Körpern an; andere wiederum läugnen bei allen Verbindungen dieſe präexiſtirende Anordnung des kleinſten Theilchen (Moleküle). So z. B. betrachten die Erſtern das ſchwefelſaure Kali als eine Verbindung, beſtehend aus Kali und Schwefelſäure, während ſie nicht zugeben, daß der Alkohol aus Kohlenwaſſerſtoff und Waſſer zuſammengeſetzt iſt. Die andern gehen noch weiter und behaupten, ſowohl der Alkohol als die Schwefelſäure enthielten nur die Elemente der binären Verbindungen, aus denen man ſich dieſe Körper gewöhnlich zuſammengeſetzt denkt *).

Die ganze Chemie iſt gegenwärtig auf den zwiſchen den Körpern ſtatt findenden Gegenſatz gegründet, welcher ſo bewundernswürdig mit den elektriſchen Erſcheinungen übereinſtimmt. Durch die Annahme, daß die Kraft, welche chemiſche Verbindungen erzeugt, identiſch mit der Elektrizität ſey, laſſen ſich ſo viele chemiſche Thatſachen erklären, daß es auch höchſt natürlich iſt, anzunehmen, daß eine chemiſche Verbindung nur zwiſchen zwei mit entgegengeſetzten Elektrizitäten begabten Körpern ſtatt haben kann; ſei es nun, daß man einfache Körper oder Verbindungen mit einander in Berührung bringt. Alle in dem Gebiete der unorganiſchen Chemie aufgeſtellte Theorien beruhen auf dieſer allgemeinen Anſicht.

Da man einerſeits dieſe Grundlage der Mineralchemie, welche ich auf die organiſche Chemie überzutragen mich ſo ſehr beſtrebe, noch in Frage ſtellt, oder, wenn man ſie auch für die Verbindungen in der lebloſen Natur zugiebt, doch

---

*) Somit beſtünde der Alkohol aus einer einfachen ternären Verbindung von Sauerſtoff, Kohlenſtoff und Waſſerſtoff und ebenſo das ſchwefelſaure Kali aus Sauerſtoff, Schwefel und Kalium. D. U.

deren Anwendbarkeit auf die Produkte der organiſchen Natur beſtreitet, ſo müſſen wir nun dieſe Anſichten, ſo gut es der Stand der Dinge erlaubt, genau prüfen.

2950. Ritter ſtellte früher eine Theorie über die Natur des Waſſers auf, und betrachtete es als einen einfachen Körper. Seiner Anſicht zufolge waren die Waſſertheilchen, welche durch die Repulſivkraft der negativen Elektrizität ſich in Gas verwandelten und ſich am negativen Pol anſammelten, derjenige Körper, welchen wir jetzt Waſſerſtoff nennen. Im Gegentheil wiederum lieferte nach Ritter, die um die Waſſertheilchen angehäufte poſitive Elektrizität das Sauerſtoffgas. In beiden Fällen iſt alſo der wägbare Körper das Waſſer, und die Elektrizität trägt durchaus nichts zu ihrem Gewichte bei. Demnach läßt ſich ihr Volum, ihre Dichtigkeit, ſo wie ihr ganzes chemiſches Verhalten, allerdings ohne alle Schwierigkeit erklären; allein dieſe Theorie führt zu nichts, ja ſie kann ſelbſt ungereimt erſcheinen, wenn man ſie aus dem engen Kreiſe reißt, in welchen ſie ihr Urheber eingeſchloſſen hat. Man muß ſie alſo als ein geiſtiges Spiel betrachten, welches keine Beachtung verdient.

Eine andere Anſicht, welche darin beſteht, daß man gewiſſe Verbindungen ganz einfach aus Elementen zuſammengeſetzt betrachtet, während man Viele andere für Verbindungen anſieht, die erſt aus der Vereinigung binär zuſammengeſetzter Körper hervorgegangen ſeyn ſollen, führt ebenfalls zu nichts, läßt nichts vorausſehen, und iſt zwar auf alle Fälle anwendbar, ohne jedoch genügende Aufſchlüſſe zu geben. Es ergiebt ſich hieraus, daß dieſe Theorie durchaus keinen Nutzen gewährt, und ſogar oft gefährlich werden kann.

Es iſt ungefähr daſſelbe, wenn man im Allgemeinen alle präexiſtirenden Verbindungen in den zuſammengeſetztern organiſchen Körpern leugnet. In dieſem Falle aber ſind die Anſichten wenigſtens konſequent und verdienen den Namen einer allgemein gültigen Theorie. Mehrere Chemiker haben dieſe Anſicht aufgeſtellt, und in der letzten Zeit haben ſie namentlich zwei Männer gleichzeitig entwickelt. Es beruht dieſelbe auf eigenthümlichen Ideen von der Form und Anord-

nung der kleinſten Körpertheilchen. Nach der Meinung dieſer beiden Naturforſcher wäre es nicht möglich, ſich die mechaniſche Structur der zuſammengeſetzten Atome vorzuſtellen, wenn man nämlich annehmen wollte, daß die binären Verbindungen ihre Exiſtenz behaupten, wenn z. B. eine Säure und eine Baſis ein Salz bilden.

2951. Man kann den Reſultaten ähnlicher Spekulationen bei dem jetzigen Zuſtand unſerer Kenntniſſe kein volles Vertrauen ſchenken, denn während der eine dieſer Autoren die kleinſten Theilchen als Kugeln betrachtet, behauptet der andere, es ſeyen Würfel.

Weit entfernt, ein ſolches Argument gegen den Grundſatz dieſer Lehre aufbringen zu wollen, ſcheint es mir weit vernünftiger zu ſeyn, vielmehr daraus zu ſchließen, daß überhaupt über die mechaniſche Structur der Atome ſich noch nichts Genügendes ſagen läßt, weil zwei ſo verſchiedene Hypotheſen durchaus nicht zum erwünſchten Ziele führen. Es verdient in dieſer Beziehung die Chemie gerade keinen Vorwurf, ſondern wir gelangen hierdurch nur zu der Einſicht, daß unſere Kenntniſſe über die Anordnung der kleinſten Körpertheilchen, noch ſehr unvollkommen ſind, und daß vorzüglich dieß die Urſache unſerer Verlegenheit iſt.

Wenn wir uns etwas zu dieſer letzten Anſicht hinneigen, ſo wollen wir jedoch dadurch Niemand entmuthigen, der ſich etwa dieſen ſchwierigen Unterſuchungen widmen möchte. Im Gegentheil müſſen wir zu ſolchen Arbeiten aufmuntern, die übrigens jetzt mehr in das Bereich der Phyſik als in das der Chemie gehören.

Bis jetzt machte ſich die Chemie es vorzüglich zur Aufgabe, Thatſachen zu ſammeln, ſie ihren Analogien noch zu gruppiren, Folgerungen in Beziehung auf ihre Verwandtſchaft daraus zu ziehen, und endlich dieſe durch Verſuche zu beſtätigen, die allmählig immer feiner wurden, und mehr Sicherheit gewährten. Auf dieſem Wege erhob ſich nun die Chemie zu Betrachtungen, welche nach und nach hoffentlich uns tiefer in die Natur der kleinſten Körpertheilchen eindringen laſſen werden.

Vergleichen wir dieſe Methode mit der Methode a priori, die von ausgezeichneten Naturforſchern verſucht worden, ſo erkennen wir bald, daß letztere ſtets fruchtlos geblieben iſt, und nie zu erwünſchten Reſultaten geführt hat. Es hat dieſelbe im Gegentheil einen ſehr nachtheiligen Einfluß auf die Wiſſenſchaft geübt, indem ſie den Geiſt von dem experimentellen Verfahren abzog; und nie hat ſie irgend etwas geleiſtet, was ſich mit den ſchönen Reſultaten vergleichen ließe, welche die moderne Chemie lieferte.

Die Geſchichte der Wiſſenſchaft lehrt uns alſo, daß die ausgezeichnetſten Köpfe darin fehlten, das ſie abſtracte Begriffe und Anſichten über die Anordnung der Atome in den Körpern aufſtellten und nun davon erſt zur ſpeciellen Betrachtung der einzelnen Thatſachen übergiengen. Sie beweiſt uns ferner, daß die beſcheidenſten Bemühungen der Chemiker, die ſich von ſpeziellen Thatſachen zu allgemeinen Ideen erhoben, im Gegentheil ſchon einzelne ſichere Aufſchlüſſe über die Geheimniſſe der Molekular-Zuſammenſetzung der Körper geben. Hieraus darf man alſo wohl auch ſchließen, daß die bei chemiſchen Unterſuchungen befolgte Methode nicht ſo fehlerhaft iſt, daß man ohne hinreichenden Grund die Schlüſſe, zu denen ſie führt, ganz verwerfen dürfte. Das Zutrauen, welche dieſe Methode zu verdienen ſcheint, berechtigt uns vielmehr, es als ſehr wahrſcheinlich anzunehmehmen, daß die einfachen Körper binäre Verbindungen bilden, und daß dieſe dann, ohne ihre Eigenſchaften einzubüßen, ſich mit einander vereinigen können, um Salze ꝛc. zu bilden.

Diejenigen ſpekulativen Verſuche, welche dahin abzielen, die jetzt herrſchende Anſicht ganz zu verwerfen, können vorerſt, da ſie nicht auf Thatſachen ſich gründen, hier nicht weiter beachtet werden. Wir nehmen daher, ſo lange bis das Gegentheil bewieſen wird, an, daß die Elemente der binären Verbindungen auch in den Salzen die primitive Anordnung ihrer Theilchen beibehalten.

2952. Unterſucht man die in der organiſchen Natur vorkommenden Verbindungen, und geht dabei von der in

der unorganiſchen Chemie allgemein geltenden Anſicht aus, ſo findet man es ſehr zweckmäßig, die organiſchen Produkte in zwei ſcharf geſchiedene Klaſſen einzutheilen.

Die ältern Chemiker haben ſo viele Körper unter dem Namen von organiſchen Stoffen, wenn ſie nämlich bloß deren Urſprung berückſichtigten, zuſammengeworfen, daß es jetzt gar nicht überraſchen darf, wenn man ein faſt unentwirrbares Chaos vorfindet.

Eine organiſche Subſtanz muß, um in chemiſcher Hinſicht als Spezies gelten zu können, gewiſſe Eigenſchaften beſitzen, welche kurz zuſammengefaßt werden können. Iſt ſie kryſtalliſirbar oder verflüchtiget ſie ſich unzerſetzt bei einer beſtimmten Temperatur, ſo kann man ſicher ſeyn, daß es eine eigenthümliche Subſtanz iſt. Fehlen ihr dieſe Eigenſchaften, und ſie kann, wenigſtens ohne ſich zu zerſetzen, Verbindungen geben, welche jene Eigenſchaften beſitzen, ſo iſt es wahrſcheinlich, daß der Körper ein reiner und eigenthümlicher iſt. Hat derſelbe endlich keinen dieſer Charaktere aufzuweiſen, ſo iſt es höchſt wahrſcheinlich, daß er bloß ein Gemenge von verſchiedenen Stoffen iſt.

In einem ſolchen Falle muß man der Phyſiologie die Beſchreibung der Subſtanzen überlaſſen, welche nur als einzelne Organe oder ſogar als Theile von Organen anzuſehen ſind, wie z. B. die Holzfaſer, der thieriſche Faſerſtoff, die Stärke und ſo viele andere zuſammengeſetzte Produkte der Lebenskraft, die den Chemiker nur als der erſte Gegenſtand ſeiner Operationen intereſſiren können. Es verhält ſich hiermit gerade wie mit den Mineralien, deren Aufzählung und Beſchreibung wir ebenfalls der Mineralogie überlaſſen, und dieſelben nur gebrauchen, um die darin enthaltenen genau beſtimmten Körper daraus abzuſcheiden, oder aus ihren Beſtandtheilen andere Verbindungen darzuſtellen.

Ich beſchränke daher die organiſche Chemie auf das Studium genau beſtimmter Verbindungen, welche in der organiſchen Welt vorkommen, oder auch ſolcher Produkte, welche durch die chemiſche Reaction anderer Körper auf organiſche Subſtanzen erzeugt werden. Es drängt ſich hier aber ſogleich die Bemerkung auf, daß dieſe Definition ausſchließ-

lich wieder auf den Urſprung der Körper gegründet iſt, und durchaus in keiner Beziehung zu ihrer Natur ſelbſt ſteht. Vergeblich ſuchte ich nach einer andern Deſinition, und gerade weil ich nicht im Stande war, eine beſſere zu finden, drängte ſich mir die Ueberzeugung auf, daß die organiſche Chemie von der unorganiſchen durchaus nicht wohl getrennt werden kann. Denn man wird doch nicht im Ernſte behaupten wollen, daß das Cyan und der Kohlenwaſſerſtoff, welche beide einzig und allein immer nur bei der Zerſetzung organiſcher Stoffe zum Vorſchein kommen, der Mineralchemie angehörende Produkte ſeyen, während die Sauerkleeſäure, der Alkohol, der Aether, die Schwefelweinſäure, der Harnſtoff organiſche Subſtanzen wären? Ich ſuche vergebens nach einem Unterſchiede, welcher dieſe Körper von einander zu trennen vermöchte, finde aber durchaus keinen.

2953. Meiner Meinung nach giebt es keine eigentlichen organiſchen Stoffe. Nämlich ich erblicke nur in den organiſirten Weſen ſehr langſam wirkende Apparate, welche auf Stoffe in dem Momente ihres Entſtehens einwirken und auf ſolche Weiſe aus wenigen Elementen ſehr verſchiedene unorganiſche Verbindungen erzeugen.

Die lebenden Weſen realiſiren nun, hinſichtlich der Verbindungen des Kohlenſtoffs mit den Elementen der Luft und des Waſſers, dasjenige, was die großen Erdrevolutionen in Beziehung auf die Verbindungen der Kieſelſäure mit den ſich ihr darbietenden Baſen hervorgebracht haben. In beiden Fällen zeigen ſich dieſelben verwickelten Verhältniſſe. Diejenigen Chemiker, welche behaupten, daß die organiſchen Subſtanzen ganz eigenthümlich zuſammen geſetzt ſind, ſcheinen mir ihre Anſicht eben ſowohl begründet zu haben, als diejenigen Mineralogen, welche in den Mineralien etwas anderes als gewöhnliche chemiſche Verbindungen erblicken wollen. Berzelius, der ſo lange gegen dieſe Anſichten kämpfte, und endlich hinſichtlich der Mineralſpezien einen vollkommenen Sieg errang, war doch in der organiſchen Chemie anderer Meinung, und ließ ſich hier, wie mir ſcheint, durch dieſelben Ideen leiten, welche er in dieſem beſondern Falle bereits als unhaltbar widerlegt hatte.

Ich glaube die Urſachen, welche eine Trennung der unorganiſchen Chemie von der organiſchen herbeiführten, können in folgenden Betrachtungen kurz zuſammengefaßt werden.

In der organiſchen Chemie kann eine kleine Anzahl Elemente eine große Menge von Verbindungen erzeugen. Dieſe Verbindungen aber ſind nicht ſehr beſtändig, und verändern ſich auſſerordentlich leicht. Die Miſchungsgeſetze, welche in der unorganiſchen Natur aufgefunden wurden, ſind zur Erklärung der in der organiſchen Natur beobachteten Thatſachen unzureichend, gerade als wenn in denſelben noch eine Art von Leben zurückbliebe, und ihnen das Siegel der Eigenthümlichkeit aufdrückte, woran dieſelben ſogleich erkannt werden können.

So erkläre ich mir, wie die Chemiker, welche anfangs, bloß um die ungeheure Mannigfaltigkeit von Stoffen zu ordnen, alle Subſtanzen organiſchen Urſprungs zuſammenſtellten, und zuletzt dieſe Klaſſifikation als vernünftig begründet anſahen.

Allein es war, wie ich bereits erwähnt habe, leicht begreiflich, daß der Kohlenſtoff, die Luft und das Waſſer, unter ſo vielerlei Formen und in ſo verſchiedenen Apparaten aufeinander wirkend, ſo mannigfaltige Verbindungen in der organiſchen Natur erzeugen konnten. Sehen wir nicht auch, wie ſelbſt die unorganiſche Chemie in dem Maaße komplizirt wird, als wir neue wirkſame Agentien entdecken?

Die Unbeſtändigkeit der organiſchen Verbindungen und ihre beſondern Modifikationen ſind Thatſachen, welche man ſchon im Voraus vermuthen konnte, ſobald man wahrnahm, daß die Elemente, aus denen ſie ſich erzeugen, ſo mannigfaltige Verbindungen mit einander zu bilden fähig ſind.

2954. Seit langer Zeit ſchon habe ich übrigens einen Charakter erkannt, der ſich in vielen organiſchen Subſtanzen darſtellt, wenn man nämlich annimmt, daß die Anordnung ihrer kleinſten Theilchen ſo iſt, wie ich es mir vorſtelle. Dieſer Charakter zeigt ſich ſo ſelten in der Mineralchemie, daß man, ſtreng genommen, darin die Erklärung

der Eigenſchaften ſuchen könnte, welche die organiſchen Verbindungen von allen Uebrigen zu unterſcheiden ſcheinen.

Es exiſtiren in vielen organiſchen Köpern wahrſcheinlich zwei binäre Verbindungen in einem differenten elektriſchen Zuſtand, und in jedem derſelben findet ſich ein gemeinſchaftliches Element, nämlich der Kohlenſtoff. Während nun der Kohlenſtoff in der Säure elektropoſitiv iſt, befindet er ſich in der Baſis als elektronegativer Beſtandtheil.

Dieſes Verhältniß zeigt ſich in der Mineralchemie nirgends als bei dem ſalpeterſauren Ammoniak, in welchem ſich der Stickſtoff in zwei entgegengeſetzten Zuſtänden in Säure und Baſis befindet.

Der Oxaläther z. B., der als eine Verbindung von Sauerkleeſäure, Kohlenwaſſerſtoff und Waſſer betrachtet wird, enthält Kohlenſtoff in der Säure als poſitiven und in der Baſis als negativen Beſtandtheil. Daraus läßt ſich nun folgern, daß die Elemente ſich auf mannigfaltige Weiſe gruppiren können. Allein anſtatt dieſe Regel auf die Elemente der organiſchen Körper zu beſchränken, glaube ich wohl kühn behaupten zu dürfen, daß ſie ſich ſpäter noch auf alle ausdehnen wird.

2955. Wenn ich wünſche, daß die unnütze Scheidewand, welche beide Naturreiche bisher noch trennt, bald fallen möchte, ſo rührt dieß nur allein von der innigen Ueberzeugung her, daß die künftigen Fortſchritte der allgemeinen Chemie beſonders der Anwendung der in der organiſchen Chemie aufgefundenen Geſetze zugeſchrieben werden müſſen. Die Natur hat, indem ſie unter unſern Augen drei oder vier Elemente ſo mannigfaltig geſtaltet, uns gelehrt, was man von der erſt in der Entwicklung begriffenen Wiſſenſchaft in Zukunft hoffen darf, und welche Hilfsquellen ihr zu Gebote ſtehen, wenn man im Stande ſeyn wird, auch die übrigen Elemente nach denſelben Geſetzen miteinander zu vereinigen.

Es darf alſo nicht überraſchen, daß die organiſche Chemie uns neue Vorbilder darbietet; ich bin im Gegentheil erſtaunt, daß ſie nicht verſchiedener ſind, als die entſprechenden Mineraltypen; auch bin ich weit entfernt, mich darauf zu beſchränken, Geſetze aus der Mineralchemie auf die or-

ganiſche Chemie anwenden zu wollen, vielmehr glaube ich, daß einſt und vielleicht bald die organiſche Chemie zum Muſter für die Mineralchemie wird dienen können.

So werden dann die genauer erforſchten organiſchen Körper ſich einfachern Geſetzen unterordnen laſſen, während die beſſer erkannten Kräfte der Mineralchemie zuſammengeſetztere Verbindungen erzeugen. Man wird alſo erſt ſpäter beide Zweige der Chemie mit einander vereinigen müſſen, denn obſchon man bereits die Nothwendigkeit davon einſieht, ſo würde es für jetzt doch noch zu früh ſeyn.

Nach dieſer Annahme wird es den Leſer nicht mehr überraſchen, zu ſehen, daß es organiſche Körper giebt, welche, vermöge ihrer Eigenſchaften, leicht zu Mineralſubſtanzen geſtellt werden können, während wieder andere, minder genau gekannte, ſich ſehr weit davon zu entfernen ſcheinen.

2956. Die Theorien, welche nun beſprochen werden ſollen, ſind allerdings noch nicht für abſolute Wahrheiten zu nehmen, und es kann Jeder davon halten, was ihm gut dünkt. Eben ſo leuchtet es ein, daß die erſten Urheber derſelben, oder Diejenigen, deren Anſichten ganz damit übereinſtimmen, keineswegs nur allein den Ausdruck der Wahrheit darin zu erblicken glauben. Dieſe Theorien können gegenwärtig nur als nützlich betrachtet werden, denn ſie haben den Zweck, eine große Menge von Körpern in Gruppen zu ordnen, theils zur Erleichterung des Studiums, theils um viele verwickelte Erſcheinungen ganz einfach ſich vorſtellen zu können. Auſſerdem wird man dadurch in den Stand geſetzt, viele neue Reactionen voraus zu ſagen, oder es läßt ſich auch die Exiſtenz unbekannter Körper erſchließen, welche durch Methoden erzeugt werden können, die die Theorie uns lehrt.

Betrachtet man die vorübergehenden Theorien, welche wir in der organiſchen Chemie annehmen, von dieſem Geſichtspunke aus, ſo genügen ſie ſchon, wenn ſie die bekannten Thatſachen befriedigend erklären; liefern aber zweierlei Theorien eine gleichgute Erklärung, ſo muß man ſtets die allgemeinſte und einfachſte vorziehen, beſonders wenn ſie zu vielen Fol-

gerungen führt, die unmittelbar zu neuen Verſuchen veranlaſſen.

Unabhängig von den ſchon früher dargeſtellten Gründen, welche mich veranlaſſen, als Grundſatz aufzuſtellen, daß die in der organiſchen Chemie waltenden Geſetze eben ſo einfach und klar ſind als die der Mineralchemie, werde ich dieß hier zum Schluſſe noch einmal zur Sprache bringen. Dieſer Idee verdanken wir in der That auch die vielen Unterſuchungen, womit die organiſche Chemie fortwährend bereichert wird. Man macht dieſelben dann nicht allein in der Abſicht das Miſchungsverhältniß der Elemente irgend eines Körpers kennen zu lernen, ſondern man trachtet auch ſtets, dadurch ein neues Geſetz zu entdecken, welches fruchtbringend für die weitere Entwickelung der Wiſſenſchaft werden kann. Nun aber können dieſe Geſetze nur aufgeſtellt werden, wenn man irgend eine Anordnung der kleinſten Theilchen zugiebt, wodurch die gewöhnlich ſehr komplizirten Formeln vereinfacht werden, wie dieß in folgenden Beiſpielen gezeigt werden ſoll.

2957. **Theorie der Amide***). Die Analyſe des Oxamides zeigte, daß dieſer Körper beſteht aus

4 Atomen Kohlenſtoff
2 „ „ Sauerſtoff
2 „ „ Stickſtoff
4 „ „ Waſſerſtoff

und da ſeine Reactionen beweiſen, daß es ſich unter mancherlei Umſtänden in ſauerkleeſaures Ammoniak oder in Sauerkleeſäure und Ammoniak verwandelt, ſo gieng daraus eine Theorie hervor, die ſich bald auf mehrere ähnliche Verbindungen anwenden ließ. Man betrachtete das Oxamid als eine Verbindung zweier binär zuſammengeſetzter Elemente,

*) Amid nennt der Verfaſſer eine hypothetiſche, noch nicht iſolirt dargeſtellte Verbindung von Waſſerſtoff und Stickſtoff ($Az^2 H^4$), welche weniger Waſſerſtoff als das Ammoniak enthält, und mit andern binären Verbindungen vereinigt, gewöhnlich als ein Produkt der Reaction des waſſerfreien Ammoniaks auf verſchiedene waſſerfreien Säuren ſich darſtellt. Man ſehe weiter unten Oxamid, Succinamid, Sulphamid, Carbonamid.

A. u. E.

und nimmt an, daß es aus Kohlenoxyd und einem beſondern Stickſtoffwaſſerſtoff beſtehe, der weniger Waſſerſtoff als das Ammoniak enthält, und noch nicht iſolirt dargeſtellt werden konnte. Das Oxamid würde dann durch die Formel $C^4 O^2 + Az^2 H^4$ ausgedrückt werden können.

Durch folgende Betrachtung findet man leicht, welcher von beiden Beſtandtheilen als der elektronegative angeſehen werden muß: man weiß, daß überhaupt ein Körper, welcher das Waſſer zerſetzt, ſich der beiden Elemente deſſelben in der Art bemächtigt, daß der negative Beſtandtheil den Waſſerſtoff und der poſitive den Sauerſtoff anzieht. Da nun das Oxamid das Waſſer zerſetzt, um ſich in ſauerkleeſaures Ammoniak zu verwandeln, ſo geht daraus hervor, daß der Stickſtoffwaſſerſtoff, der ſich des Waſſerſtoffs bemächtigt, das negative Element ſeyn muß, wogegen das Kohlenoxyd, welches ſich mit dem Sauerſtoff verbindet, die elektropoſitive Rolle in der Verbindung ſpielt.

Betrachten wir nun auch den Harnſtoff auf ähnliche Weiſe. Es enthält derſelbe

4	Atome	Kohlenſtoff
2	= =	Sauerſtoff
4	= =	Stickſtoff
8	= =	Waſſerſtoff.

Er verhält ſich übrigens ganz wie das Oxamid und verwandelt ſich in vielen Fällen unter Waſſerzerſetzung in kohlenſaures Ammoniak, oder auch in Kohlenſäure und Ammoniak; ſeine ſtöchiometriſche Formel wird dann dieſen Betrachtungen zufolge $C^4 O^2 Az^4 H^8$, in welcher man das Kohlenoxyd und den Stickſtoffwaſſerſtoff wieder auftreten ſieht, die wir bereits im Oxamid mit einander verbunden fanden. Auch hier und zwar aus gleichem Grunde ſpielt das Kohlenoxyd die poſitive und der Stickſtoffwaſſerſtoff die negative Rolle.

Die Grundſätze, nach welchen man die Eigenſchaften des Oxamides und des Harnſtoffs erklärt, können beinahe als der Ausdruck der Wahrheit betrachtet werden; aber eine noch gründlichere Prüfung des Verhaltens dieſer Verbindungen läßt dieſelben von einem höhern Geſichtspunkte aus be-

trachten, und leiht der Thorie der Amide ein noch gröſſeres Intereſſe. Wir nehmen nun zuvörderſt an, das Ammoniak könne zu Folge ſeines Waſſerſtoffgehaltes die Rolle einer Waſſerſtoffbaſis (Hydrobaſis) ähnlich wie die Waſſerſtoffſäuren übernehmen, und dann indem es Waſſer bildet, ſeinen Waſſerſtoff entweder ganz oder nur theilweiſe verlieren. Man begreift dann leicht, wie durch die Einwirkung des Feuers das ſauerkleeſaure Ammoniak ſich in Oxamid verwandeln kann. Dieſe Reaction iſt dann ganz ähnlich derjenigen, vermittelſt welcher man die Verwandlung eines ſalzſauren Salzes in Chlorid erklärt. Man hat dann

$$O^4O^3+Az^2H^6=C^4O^2Az^2H^4+H^2O$$

Aus ähnlichen Betrachtungen läßt ſich ſehr leicht die Wiedererzeugung des ſauerkleeſauren Ammoniaks oder der Sauerkleeſäure und des Ammoniaks erklären. Schon unter Mitwirkung des Waſſers allein, bei hoher Temperatur, verwandelt ſich das Oxamid in ſauerkleeſaures Ammoniak. Die Säuren erzeugen daraus Ammoniak und machen die Sauerkleeſäure frei. Die Baſen reagiren gerade ſo, machen aber das Ammoniak frei.

Das Oxamid verhält ſich demnach wie ein Chlorid, welches, indem es weder Salzſäure noch ein Metalloxyd enthält, demungeachtet beide unter den eben bezeichneten Umſtänden liefert.

Man kann daher das Oxamid als einen den Chloriden ähnlichen Körper betrachten, in welchem das Kohlenoxyd die Rolle des Metalls und der Stickſtoffwaſſerſtoff die Rolle des Chlors ſpielt. Nennt man dieſe Verbindung aus Stickſtoff und Waſſerſtoff Amid, ſo würde man haben:

Amidür des Kohlenoxyds $=C^4O^2+Az^2H^4$ oder Oxamid.

Doppelamidür d. Kohlenoxydes $=C^4O^2+Az^4H^8$ od. Harnſtoff.

Wenn dieſe neue Betrachtungsart die bezeichneten Thatſachen nur auf einfachere Weiſe ausdrückte, ſo verdiente ſie keine beſondere Beachtung; wenn ſie aber dazu beiträgt, die vielen Reactionen beſſer vorausſehen, ordnen und erklären zu können, ſo muß man ihr durchaus einen Platz unter den proviſoriſchen Theorien der organiſchen Chemie einräu-

men. Um die Richtigkeit dieſer Theorie zu ermitteln, muß man die Thatſachen, welche den im Oxamid angenommenen negativen und poſitiven Körper betreffen, ſo wie die Subſtanz ſelbſt genau prüfen und unterſuchen, ob nicht nur der Wahrſcheinlichkeit nichts entgegenſteht, ſondern ob beſonders dieſe Thatſachen aus einer unbeſtreitbaren Analogie ſchon erſchloſſen werden konnten.

2958. Beachten wir jedoch zuvörderſt, daß wenn das Ammoniak ſich, obſchon im entgegengeſetzten Sinne, wie eine Waſſerſtoffſäure verhält, ſo muß es ſich auch wie dieſe gegen die Metalle verhalten, weil, indem es Waſſer verliert, die noch übrig bleibenden Elemente einen elektronegativen Körper bilden. Alſo müſſen ſich, indem man z. B. Kalium und Natrium mit Ammoniak erhitzt, Amidüre dieſer Metalle bilden, deren Zuſammenſetzung und charakteriſtiſche Eigenſchaften man vorher beſtimmen kann. Dieſe Amidüre müſſen ſich nach folgender Formel bilden:

$$Az^2H^6K = H^2 + K, Az^2H^4$$

$$Az^2H^6Na = H^2 + Na, Az^2H^4$$

Mit andern Worten, das Kalium und Natrium müſſen, indem ſie auf das Ammoniak einwirken, zwei Volume Waſſerſtoff liefern, wenn vier Volume Ammoniak zerſetzt werden. Alſo müſſen die erwähnten Metalle, indem ſie auf Ammoniak wirken eben ſoviel Waſſerſtoff entbinden, als wenn ſie auf das Waſſer einwirkten. Dieſes Reſultat haben genau Gay-Luſſac und Thenard bei ihren zahlreichen Verſuchen über dieſen Gegenſtand erhalten. Nie aber haben ſie beobachtet, daß dem Volum nach doppelt ſo viel Ammoniak verſchwunden iſt, als Waſſerſtoff erzeugt wurde. Bei ihren Verſuchen ergab ſich, daß für vier Volume frei gewordenen Waſſerſtoff nie mehr als ſieben Ammoniak zerſetzt wurden. Es ſind alſo neue Verſuche nöthig, um dieſen Punkt ins Klare zu ſetzen.

Da übrigens dasjenige, was wir als Kaliumamidür betrachten, ſich durch die Einwirkung der Wärme in Stickſtoffkalium verwandelt, und weil dieſe Stickſtoffverbindung ſelbſt ſich in Ammoniak und Kali durch die Einwirkung des

Waſſers verwandelt, ſo muß erſt unterſucht werden, ob dieſe beiden Thatſachen ſich erklären laſſen. Man hat alſo:

$$K^3 Az^6 H^{12} = K^3 Az^2 + Az^4 H^{12}$$

$$K^3 Az^2 + H^6 O^3 = K^3 O^3 + Az^2 H^6$$

Die erſte Formel repräſentirt die Wirkung des Feuers auf das Kaliumamidür; die zweite dagegen, die das Waſſers auf die Stickſtoffverbindung, die dadurch erzeugt wird. Die erſte dieſer Formeln zeigt, wie ſchwer die Bereitung des Kaliumamidürs iſt, ohne daß zugleich etwas von der Stickſtoffverbindung ſich dabei erzeugt, und ſie erklärt zugleich den ſchon weiter oben angeführten Unterſchied, der zwiſchen den Formeln und den Verſuchen von Gay-Luſſac und Thenard ſich darſtellt.

Es wäre möglich, daß die bis jetzt noch unter dem Namen Chlor- und Jod-Stickſtoff aufgeführten Körper nur Verbindungen von Chlor oder Jod mit Amid wären.

2959. Das Kohlenoxyd kann auch als ein Radikal betrachtet werden, welche Anſicht ich früher ſchon aufgeſtellt habe. Unter dieſer Vorausſetznng würde die Chlorkohlenſäure (§. 513) ein wirkliches Chlorid des Kohlenoxydes ſeyn und die Kohlenſäure und Sauerkleeſäure würden dann Oxyde deſſelben ſeyn. Die Formeln der Sauerkleeſäure und kohlenſäure könnten dann folgendermaſſen ausgedrückt werden:

Kohlenoxyd $= C^2O$

Sauerkleeſäure $= 2C^2O + O$

Kohlenſäure $= C^2O + O$

Die des Chlorkohlenoxydes würde ſeyn $C^2O + Ch^2$.

Betrachtet man nun das Oxamid und den Harnſtoff, ſo begreift man ihre Natur jetzt leichter, denn der letztere wird dem Chlorkohlenoxyd und das Oxamid der Verbindung $C^4O^2 + Ch^2$ ähnlich. Es würde in der That auch die Reaction dieſer verſchiedenen Verbindungen auf das Waſſer gleiche Reſultate geben.

$$(C^2O + Ch^2) + H^2O = Ch^2H^2 + (C^2O + O)$$

$$(C^4O^2 + Ch^2) + H^2O = Ch^2H^2 + (C^4O^2 + O)$$

$$(C^2O + Az^2H^4) + H^2O = Az^2H^6 + (C^2O + O)$$

$$(C^4O^2 + Az^2H^4) + H^2O = Az^2H^6 + (C^4O^2 + O)$$

Finden wir endlich in dem Oxamid und Harnſtoff dieſelben Eigenſchaften, welche auch den Chloriden zukommen, nämlich die Fähigkeit ſich mit neutralen Verbindungen derſelben Ordnung zu vereinigen? Um ſich zu überzeugen, daß es ſich wirklich ſo verhält, braucht man nur auf folgende Formeln hinzublicken:

Oxamethan $(C^4O^2,Az^2H^4)+(C^4O^3,H^8C^8,H^2O)$
Oxamid Oxaläther

Urethan $(C^2O,Az^2H^4)+(C^2O^2,H^8C^8,H^2O)$
Harnſtoff Karbonäther

Es iſt klar, daß die in ſolchen Formeln ausgedrückten Verbindungen denjenigen entſprechen, welche das Kochſalz mit dem Traubenzucker und Harnzucker eingeht.

Ohne alſo behaupten zu wollen, daß dieſe verſchiedenen Beiſpiele hierdurch, der Wahrheit vollkommen getreu erklärt ſeyen, darf man doch wenigſtens behaupten, daß, wenn man einen elektronegativen Körper $Az^2 H^4$ in den Amiden annimmt, man viele Thatſachen erklären kann, ohne aus der gewöhnlichen Sphäre chemiſcher Begriffe herauszutreten; auch läßt ſich dann durch einfache Schlüſſe die Exiſtenz einer großen Menge neuer Verbindungen vorausſehen.

2960. Theorie der Aether. Dieſe Theorie umfaßt ſo zahlreiche und intereſſante Thatſachen, daß wir uns veranlaßt ſehen, hier eine gedrängte Darſtellung derſelben zu geben.

1.) Die Miſchung des Alkohols kann in Folge ſeiner Analyſe und der Dichtigkeit des Dampfes durch ein Volum Waſſerdampf und ein Volum Kohlenwaſſerſtoff (ölbildendes Gas) ausgedrückt werden.

2.) Behandelt man ihn in der Wärme mit konzentrirter Schwefelſäure, ſo liefert er Schwefeläther, deſſen Miſchung als aus einem Volum Waſſerdampf und zwei Volumen Kohlenwaſſerſtoff beſtehend, betrachtet werden kann.

3.) Die Waſſerſtoffſäuren erzeugen, wenn ſie auf Alkohol reagiren, Aether, deren Miſchung durch gleiche Volume Kohlenwaſſerſtoff und Säure ohne Waſſergehalt ausgedrückt werden kann.

4.) Die Sauerſtoffſäuren geben mit Alkohol Aether, in denen durch die Analyſe vier Volume Kohlenwaſſerſtoff, ein Atom Säure und zwei Volume Waſſerdampf gefunden werden.

5.) Behandelt man dieſe letztern Aether durch Alkalien, ſo wird die darin befindliche Säure geſättigt, und die übrigen Elemente binden zwei Volume Waſſer und geben wieder Alkohol.

6.) Die Schwefelſäure erzeugt mit Alkohol gemiſcht unmittelbar eine ſaure Verbindung, in welcher man vermittelſt der Analyſe zwei Atome Säure auf vier Volumen Kohlenwaſſerſtoff und vier Vol. Waſſerdampf gefunden hat. Es iſt dieß die Schwefelweinſäure, deren Sättigungscapacität genau halb ſo groß als die der darin enthaltenen Schwefelſäure iſt.

7.) Deſtillirt man Schwefelſäure mit einer angemeſſenen Menge Alkohol, ſo erhält man eine neutrale Verbindung, welche aus vier Volumen Kohlenwaſſerſtoff, einem Atom Säure und einem Volum Waſſer beſteht.

Außer dieſen Hauptverbindungen oder Reactionen kennt man noch viele andere, welche der daraus abgeleiteten Theorie keineswegs widerſprechen und folglich keiner beſon- Erwähnung verdienen.

2961. Dieſe Theorie gründet ſich auf die Annahme, daß das ölbildende Gas, gleich dem Ammoniak, die Rolle einer Baſis in dieſen Verbindungen ſpielt. Man erklärt dann die oben erwähnten Thatſachen ſehr einfach, ſo daß man dieſelben, wie es ſcheint, nicht beſſer ordnen kann, denn ſeit mehreren Jahren ſchon hat man es vergeblich auf andere Weiſe verſucht. Wir laſſen hier die ganze Reihe der Verbindungen folgen, auf welche dieſe Theorie anwendbar iſt.

C^8H^8 — Kohlenwaſſerſtoff (ölbildendes Gas)
C^8H^8,Ch^4 — Chlorkohlenwaſſerſtoff (Chloräther)
C^8H^8,H^2O — Schwefeläther
C^8H^8,H^4O^2 — Alkohol
C^8H^8,H^2Ch^2 — Hydrochloräther
C^8H^8,H^2I^2 — Hydriodäther

$C^8H^8,C^4O^3H^2O$ — Sauerkleeäther
C^8H^8,Az^2O^5,H^2O — Salpeteräther
$C^8H^8,C^8H^6O^3,H^2O$ — Eſſigäther
$C^8H^8,C^{28}H^{10}O^3H^2O$ — Benzoeäther
$C^8H^8,2SO^3,H^4O^2$ — Schwefelweinſäure
$BaO,SO^3+C^8H^8,SO^3H^4O^2$ — ſchwefelweinſaurer Baryt
$C^8H^8,SO^3,HO\frac{1}{2}$ — neutraler ſchwefelſ. Kohlenwaſſerſtoff
$C^8H^8,2SO^3+H^2O$ — Aethionſäure
$BaO,SO^3+C^8H^8,SO^3,H^2O$ — äthionſaurer Baryt
$C^8H^8,2SO^3,H^2O$ — Iſäthionſäure
$BaO,SO^3+C^8H^8,SO^3,H^2O$ — Iſäthionſaurer Baryt
C^8H^8,PO^5+H^2O — Phosphorweinſäure
$2BaO+C^8H^8+PO^5,H^2O$ — Zwei Drittel phosphorſ. Bar.

2962. Auſſer der bereits erwähnten Theorie haben die Urheber derſelben noch eine zweite aufgeſtellt, welche darin beſteht, den Schwefeläther ſelbſt als eine Baſis anzuſehen und zwar als ein noch nicht im iſolirten Zuſtande dargeſtelltes Oxyd von Kohlenwaſſerſtoff. Nach dieſer Hypotheſe verwandeln ſich die oben aufgeführten Formeln folgendermaſſen.

C^8H^8,Ch^4 — Chlorkohlenwaſſerſtoff
C^8H^8 — Kohlenwaſſerſtoff
C^8H^{10} — Unbekanntes Radikal
$C^8H^{10}O$ — Schwefeläther
$C^8H^{10}O+H^2O$ — Alkohol
$C^8H^{10}+Ch^2$ — Hydrochloräther
$C^8H^{10}+I^2$ — Hydriodäther
$C^8H^{10},O+C^4O^3$ — Sauerkleeäther
$C^8H^{10},O+Az^2O^5$ — Salpeteräther
$C^8H^{10},O+C^8H^6O^3$ — Eſſigäther
$C^8H^{10},O+C^{28}H^{10}O^3$ — Benzoeäther
$C^8H^8SO^3+C^8H^{10}O,SO^3$ — neutraler ſchwefelſaurer Kohlenwaſſerſtoff
$C^8H^{10},O+2SO^3+H^2O$ — Schwefelweinſäure
$BaO\ SO^3+C^8H^{10}O,SO^3+H^2O$ — ſchwefelweinſ. Baryt
$C^8H^{10},SO^3+C^8H^{10}O,SO^3$ — neutraler ſchwefelſaurer Kohlenwaſſerſtoff

$C^8H^{10}O, 2SO^3$ — Äthionſäure und Iſäthionſäure

$BaO\ SO^3 + C^8H^{10}O, SO^3$ — äthionſaurer und iſäthionſaurer Baryt

Um alſo die nämlichen Verbindungen durch ſtöchiometriſche Formeln auszudrücken, muß man bald C^8H^8 bald C^8H^{10} zu Hilfe nehmen, wodurch dieſe Betrachtungsweiſe etwas verwickelt wird, ohne daß man hierdurch mehr Sicherheit für die Richtigkeit dieſer Anſicht erhielte.

Berzelius, der kürzlich dieſe Hypotheſe wieder zur Sprache gebracht, geht noch weiter. Er betrachtet den Alkohol nicht nur als ein Hydrat des Kohlenwaſſerſtoffs oder Aethers, ſondern als ein Oxyd eines eigenthümlichen Kohlenwaſſerſtoffs. Es bekommt der Alkohol dann die Formel C^4H^6O. Betrachtet man aber die Sache ſo, dann würde die Schwefelweinſäure $C^4H^6O + SO^3$ eine neutrale Verbindung ſeyn, und die ſchwefelweinſ. Salze $BaO, SO^3 + C^8H^{12}O^2, SO^3$ würden ſesquibaſiſche *) Salze ſeyn; allein die Richtigkeit dieſer Annahme iſt ſehr zu bezweifeln, wenn man nämlich bedenkt, daß der erſte dieſer Körper eine ſehr kräftige Säure iſt, und daß die Salze, welche ſie bildet, vollkommen neutral ſind. Nachdem dieſe Modifikation auf die zweite Theorie ausgedehnt worden, ſo kann man wenigſtens immer noch zwiſchen ihr und der erſten wählen, weil ſie ſtreng genommen, dieſe beiden bekannten Thatſachen erklären.

2963. Wenn man beweiſt, daß dieſe beiden Theorien im Grunde nur Modifikationen einer und derſelben Grundanſicht ſind, ſo wird dadurch die Frage ſehr vereinfacht.

Folgende Vergleichung ſcheint mir dieß auſſer Zweifel zu ſtellen.

Ammoniak, $Az^2H^6 = Az^2H^6$

Salzſaures Ammoniak, $Az^2H^6, Ch^2H^2 = Az^2H^8, Ch^2$

Jodwaſſerſtoffſ. Ammoniak $Az^2H^6, I^2H^2 = Az^2H^8, I^2$

Salpeterſ. Ammoniak $Az^2H^6, Az^2O^5H^2O = Az^2H^8, O + Az^2O^5$

Schwefelſ. Ammoniak $Az^2H^6, SO^3, H^2O = Az^2H^8, O + SO^3$

Aus dieſer Annahme läßt ſich wieder folgern:

*) Sesquibaſiſche Salze ſind ſolche, in welchen die Menge der Baſis zu der Baſismenge in den Neutralſalzen ſich wie 1 1/2 : 1 verhält.

Wenn das Ammoniak eine Baſis iſt, welche mit den Waſſerſtoffſäuren waſſerfreie Salze, und mit den Waſſerſtoffſäuren waſſerhaltige Salze bildet, ſo verhält ſich der Kohlenwaſſerſtoff auf gleiche Weiſe.

Wenn dagegen der Kohlenwaſſerſtoff nur im Zuſtande des Aethers ſich wie eine Baſis verhält, ſo wird auch das Ammoniak ſeinerſeits nur im oxydirten Zuſtand als Baſis auftreten können. Da es nun äußerſt ſchwierig und ſelbſt nutzlos ſeyn würde, die Ammoniakverbindungen auf eine von der bisherigen ſo ganz verſchiedene Weiſe zu betrachten, ſo glaubten die Urheber der Aethertheorie keine Aenderung vornehmen zu dürfen, und ſuchten die Verbindungen des Kohlenwaſſerſtoffs damit in Einklang zu bringen. Damals konnte man jedoch noch zwiſchen beiden Theorien wählen; gegenwärtig aber iſt dieſe Frage ſchon ihrer Entſcheidung näher gerückt.

2964. Wir verweiſen in dieſer Beziehung auf die ſchon im Jahr 1828 von Dumas und Boullay hierüber aufgeſtellten Anſichten. Es laſſen ſich nämlich dieſelben folgendermaſſen vernehmen:

„Das unmittelbare Reſultat unſerer Unterſuchungen beſteht darin, daß man den Aether als eine Baſis und den Alkohol als ein Hydrat des Aethers betrachtet. Die Miſchung dieſer beiden Körper würde dann ſeyn:

1 Vol Aetherdampf { 2 Vol. ölbildendes Gas
1 Vol. Waſſerdampf }

1 Vol. Alkoholdampf { ½ Volum Aetherdampf
½ Vol. Waſſerdampf }

„Und der Salpeter- Benzoe- und Eſſigäther, die wir analyſirt haben, würde dann zuſammengeſetzt ſeyn aus:

½ Vol. Schwefelätherdampf,
½ Vol. Säuredampf

„Der Sauerkleeäther macht eine Ausnahme, und enthält

1 Vol. Schwefelätherdampf
1 Vol. Säure

„Beide aber ſind, verglichen mit dem Alkohol nur darin von einander verſchieden, daß das Volum Säuredampf ein gleiches Volum Waſſerdampf erſetzt.

„Man kann übrigens die Miſchung dieſer Körper noch allgemeiner betrachten. Man braucht nur das Kohlenwaſſerſtoffgas ſelbſt als einen baſiſchen Körper anzuſehen, wodurch man dann in den Stand geſetzt wird, die verſchiedenartigſten Verbindungen dieſer Ordnung mit einem einzigen Blicke zu überſchauen; wir legen auf dieſe Betrachtungsweiſe einigen Werth und ihre Einfachheit veranlaßt uns, ſie der bereits erwähnten vorzuziehen.

„Es handelt ſich nun darum, zu wiſſen ob das ölbildende Gas wirklich den baſiſchen Charakter beſitzt, den wir ihm beilegen. Die folgenden Verſuche ſcheinen uns keinen Zweifel mehr über dieſen Punkt übrig zu laſſen.

„Das Salz, welches wir erhielten, indem wir den Sauerkleeäther mit Ammoniak behandelten, enthält zwei Volume Ammoniak und zwei Volume ölbildendes Gas, welche die zwei Volume Ammoniakgas erſetzen, die zur Bildung des neutralen ſauerkleeſauren Ammoniaks erforderlich wären. Das ölbildende Gas hat demnach genau dieſelbe Sättigungscapacität wie das Ammoniak *).

„Im Hydrochlor- und Hydriodäther iſt ein Volum Säuregas durch ein Volum ölbildendes Gas geſättigt, gerade ſo wie in dem neutralen ſalzſauren und hydriodſauren Ammoniak die Säure und die Baſis je zu gleichen Volumen mit einander verbunden ſind. Auch die Sättigungscapacität iſt hier noch dieſelbe.

„Ein Atom ſalpetrige Säure, Eſſigſäure, Benzoeſäure, und Sauerkleeſäure ſättigt vier Volume Ammoniak; nun aber ſättigt in den durch dieſe Säure erzeugten Aetherarten ein Atom derſelben auch gerade vier Volume ölbildendes Gas. Die Sättigungscapacität findet ſich auch in dieſem Umſtande wieder.

*) Dieſer Körper iſt zwar auf die hier angegebene Weiſe zuſammengeſetzt, allein man thut beſſer, ihm eine andere Formel zu geben. Er iſt das bereits oben angeführte Oxamethan.

„Endlich wird in den ſchwefelweinſauren Salzen ein Atom Schwefelſäure genau durch vier Volume ölbildendes Gas geſättigt, wie dieß durch vier Volume Ammoniak der Fall ſeyn würde. Auch hier zeigt ſich die Sättigungskapazität genau auf dieſelbe Weiſe.

Vergleicht man das ölbildende Gas noch weiter mit Ammoniak, ſo findet man, daß die letztere Baſis, indem ſie ſich mit den Waſſerſtoffſäuren verbindet, ſtets waſſerfreie Salze bildet, während ſie mit den Sauerſtoffſäuren ſtets nur Salze mit Kryſtallwaſſer liefert, welches letztere ſehr ſchwierig aus ihnen abgeſchieden werden kann, indem ſie dabei ſehr leicht eine Zerſetzung erleiden.

„Dieſelben Eigenſchaften werden wir wieder bei den Verbindungen des ölbildenden Gaſes mit den Säuren finden. Die Waſſerſtoffſäuren bilden alle waſſerfreie Aether, nämlich Verbindungen von reiner Säure mit ölbildendem Gaſe. Bis jetzt kennt man bloß den hierher gehörigen Hydrochlor- und Hydriodäther.

„Die Sauerſtoffſäuren bilden im Gegentheil waſſerhaltige Aether, oder Verbindungen von ölbildendem Gas, Säure und Waſſer.

„Nach dieſer letztern Anſicht müſſen aber dann freilich Verbindungen zuſammengeſtellt werden, welche einander dem Anſcheine nach ſehr unähnlich ſind; und leider hat man bis jetzt noch ſehr wenige Hilfsmittel, den Werth jener Theorie durch direkte Verſuche zu beſtimmen. Da das ölbildende Gas im Waſſer nicht auflöslich iſt, ſo kann es weder auf geröthetes Lakmuspapier noch auf Veilchenſyrup reagiren, welche beiden man gewöhnlich als Reagentien auf Alkalien anwendet. Man kann noch den Einwurf machen, daß die als Salze betrachteten Aether nach den Geſetzen der doppelten Wahlverwandtſchaft auf andere Salze wirken ſollten, was jedoch nicht der Fall iſt; allein man kennt dieſe Erſcheinung noch viel zu wenig, als daß dieſes als ein gegründeter Einwurf gegen dieſe Theorie betrachtet werden könnte; wenn hier kein beſtimmter Erfolg ſichtbar wird, ſo ließe ſich dieß auch aus der Erzeugung leicht auflöslicher Verbindungen erklären, wie bei den ſchwefelweinſauren Salzen es der Fall iſt.

„Wir hoffen jedoch, daß unſere Anſicht allgemein angenommen werden wird, denn als das ſicherſte Kennzeichen der baſiſchen Natur des ölbildenden Gaſes bietet ſich ja hier deſſen Fähigkeit dar, die ſauren Eigenſchaften in den erwähnten Verbindungen gänzlich zu zerſtören; und in der That es giebt wenige Salze, welche neutraler ſind als die Aether. Uebrigens bietet ihr liquider oder gasförmiger Zuſtand keine Schwierigkeit mehr dar, denn es giebt ja auch liquide Ammoniakſalze und das hydrocyanſaure Ammoniak iſt faſt gasförmig."

Als wir dieſe Theorie aufſtellten, hofften wir, daß ſie ſchnell angenommen und den Chemikern bei Erörterung ähnlicher Thatſachen ſichere Anhaltspunkte gewähren würde. Dieſe Erwartung iſt zum Theil in Erfüllung gegangen; man hat ſie benützt ohne ſie ſelbſt anzunehmen, und hat zahlreiche Einwürfe gegen dieſelbe aufgebracht, von welchen jeder entſcheidend ſeyn ſollte, ohne daß jedoch nur ein einziger wirklich gegründet war, was man auch jetzt anerkennt.

2965. Nachdem alle Einwürfe vorgebracht worden, erkannte man auch, daß die dem Alkohol und Aether betreffenden Thatſachen, zur Begründung einer Theorie vollkommen genügen, aber man zog jene, welche wir als die minder wahrſcheinliche bezeichneten, derjenigen vor, die wir angenommen hatten. Wir laſſen hier noch einige Bemerkungen über dieſen Gegenſtand folgen.

Streng genommen, iſt es ſehr begreiflich, daß man ſich den Hydrochloräther nicht bloß als eine Verbindung von Hydrochlorſäure und ölbildendem Gaſe vorſtellen kann, ſondern auch als eine Verbindung von Chlor mit einem noch unbekannten Kohlenwaſſerſtoff, welche Vorſtellungsweiſe in den zwei folgenden Formeln

$$C^8H^8+Ch^2H^2$$

$$C^8H^{10}+Ch^2$$

ausgedrückt iſt.

Allein man findet bei dieſer Annahme kein Mittel die Schwierigkeiten zu beſeitigen, welche ſich hinſichtlich der Eigenſchaften und der Bildung dieſer Verbindungen darbieten,

und eben ſo wenig verdient dieſe Annahme andern vorgezogen zu werden.

Nun wiſſen wir aber jetzt, daß das Terpentinöl ſich zu gleichen Volumen mit Salzſäure verbindet; man muß deshalb hier daſſelbe annehmen, und erhält dann folgende Formeln:

$$C^{40}H^{32}+Ch^2H^2$$
$$C^{40}H^{34}+Ch^2$$

nämlich ſtatt einer ſalzſauren Verbindung mit dem ſehr bekannten und einfach zuſammengeſetzten Kohlenwaſſerſtoff $C^{10}H^8$ muß man ein Chlorid einer ganz unbekannten und ſonderbaren Verbindung nämlich von $C^{40}H^{34}$ annehmen. Auch das Zitronenöl verbindet ſich mit der Salzſäure und liefert einen Körper, welcher ſich auf gleiche Weiſe verhalten würde, ſo daß man erhielte:

$$C^{20}H^{16}+Ch^2H^2$$
$$C^{20}H^{18}+Ch^2.$$

Statt der bekannten Verbindung C^5H^4, welche das Zitronenöl iſt, hätte man alſo die unbekannte Verbindung $C^{20}H^{18}$.

Das Naphtalin, von dem vier Volume, die durch $C^{40}H^{16}$ ausgedrückt werden, neutrale Verbindungen bilden, gleich wie vier Volume ölbildendes Gas, wie vier Volume Terpentinöl und endlich wie vier Volume Ammoniak oder Phosphorwaſſerſtoff, müßte ſodann eine gleiche Modifikation erleiden.

Um konſequent zu bleiben, müßten die Chemiker ſechs unbekannte Verbindungen annehmen, welche ſich überall bilden, aber niemals iſolirt darzuſtellen wären, während andererſeits doch das Ammoniak, der Phosphorwaſſerſtoff, Kohlenwaſſerſtoff, das Terpentinöl, Zitronenöl und das Naphthalin nach einem gleichen Geſetze ſich verbinden zu können ſcheinen.

Dieſe an ſich ſchon ziemlich unwahrſcheinliche Hypotheſe würde endlich zu nichts führen, weil ſie von den bei dieſer Frage ſich darbietenden Schwierigkeiten keine einzige beſeitigt, ſondern im Gegentheil zu der noch ſehr ſchwach begründeten Annahme von der Exiſtenz verſchiedener Körper

zwingt, die eine komplizirte Formel haben müßten, und noch nie iſolirt dargeſtellt werden konnten. Betrachtet man aber dieſe Sache einfacher, und auf eine dem jetzigen Standpunkte der Chemie entſprechendere Weiſe, ſo wird die Frage ziemlich befriedigend gelöst.

2966. Ehe wir jedoch dieſen Gegenſtand verlaſſen, wollen wir kurz die Reſultate der jüngſten Beobachtungen mittheilen, welche neue Gruppen von Verbindungen, ſowohl mit der Aethertheorie, als auch mit der Theorie der Amide in nähere Beziehung bringt.

Mitſcherlich hat z. B. gefunden, daß der Doppel-Kohlenwaſſerſtoff oder das Benzin ſich mit waſſerfreier Schwefelſäure verbindet, ſo daß eine ſaure Verbindung entſteht, welche ihrer Natur nach zu den Amiden gehört, und aus der folgenden Reaction hervorgeht:

$$C^{24}H^{12}+S^2O^6=H^2O+S^2O^5C^{24}H^{10}$$

Dieſe letztere Verbindung ſpielt die Rolle einer Säure gerade wie die Schwefelweinſäure. Ihre Erzeugung erinnert an die des Oxamides und ähnlicher Verbindungen.

Durch Behandlung des Naphthalins mit Salpeterſäure hat Laurent eine erſte Verbindung $C^{40}H^{14}Az^2O^4$ erhalten, welche ſich offenbar in Folge der nachſtehenden Formel bildet:

$$C^{40}H^{16}+Az^2O^5=C^{40}H^{14}Az^2O^4+H^2O$$

Dieſe Verbindung, welche neutral iſt, kann wieder unter Mitwirkung waſſerhaltiger Alkalien Salpeterſäure und Naphthalin erzeugen. Wird ſie aufs Neue mit Salpeterſäure behandelt, ſo liefert ſie ein äußerſt ſonderbares Produkt, welches $C^{40}H^{12}Az^4O^8$ enthält und das offenbar aus folgender Reaction hervorgeht:

$$C^{40}H^{16}+Az^2O^{10}=H^4O^2+C^{40}H^{16}Az^2O^8$$

Mit waſſerhaltigen Alkalien behandelt, giebt dieſe neue Subſtanz ebenfalls wieder Naphthalin und Salpeterſäure. Es geht hieraus, ſo wie aus einigen ähnlichen Beobachtungen klar hervor, daß der wirkſame Stoff, welcher bei der Bildung des Oxamides thätig iſt, auch bei vielen andern Verbindungen wieder auftritt, und zwar ſo, daß er ſich beſonders aus Säuren und irgend andern waſſerſtoffhaltigen Verbindungen

erzeugt. Die bereits bekannten Thatſachen lehren überhaupt, daß Verbindungen dieſer Art vorzüglich nur dann ſich bilden, wenn die zwei mit einander in Berührung kommenden Körper entweder alle beide oder wenigſtens nur einer von ihnen waſſerfrei ſind. Welche Urſache auch immer eine bloß einfache Verbindung zwiſchen beiden Körpern verhindern mag, ſo iſt doch gewiß, daß die Verbrennung zwiſchen gewiſſen Elementen derſelben beginnt, ohne daß die übrigen Atome dieſer Körper in ihrer Ordnung hierdurch geſtört würden; ſo daß, wenn die anfangs entfernten Atome wieder erſetzt werden, die erſten Verbindungen wieder entſtehen.

. Später erſt wird man vielleicht finden, daß man zu dieſen Verbindungen einige Körper ſtellen muß, welche durch die Wirkung der Wärme erzeugt werden, und von denen weiter unten die Rede ſeyn wird.

Wir weiſen zuletzt nur allein auf folgende Thatſache hin: diejenigen Verbindungen, welche reich an poſitiven Atomen, wie z. B. an Waſſerſtoff ſind, und diejenigen, welche viel negative Atome wie Sauerſtoff, Chlor ꝛc. enthalten, können bei ihrer Reaction, unter gewiſſen Umſtänden, beſonders im reinen Zuſtande und bei hoher Temperatur, von ihren Elementen durch eine eigentliche Verbrennung gerade ſo viel verlieren, als zur Waſſerbildung oder Erzeugung von Salzſäure erforderlich iſt. Da die Wiedererſetzung des Waſſers, der Salzſäure oder überhaupt des alſo gebildeten Produktes die primitiven Subſtanzen wieder erzeugt, ſo ſind die Verbindungen dieſer Art in gewiſſen Fällen minder leicht erkennbar, als man anfangs glaubt.

2967. **Theorie der Subſtitutionen.** Als ich die Wirkung des Chlors auf verſchiedene Körper genau unterſuchte, wurde ich veranlaßt folgende Regeln aufzuſtellen:

1.) Wenn einem waſſerſtoffhaltigen Körper durch Chlor, Brom, Jod, Sauerſtoff ꝛc. der Waſſerſtoff entzogen wird, ſo nimmt er für jedes Waſſerſtoffatom, welches er abgiebt, ein Atom Chlor, Brom und Jod oder ein halbes Atom Sauerſtoff auf;

Bayeriſche Staatsbibliothek München

2) Wenn der waſſerſtoffhaltige Körper Sauerſtoff enthält, ſo gilt dieſelbe Regel ohne Modifikation.

3) Enthält der waſſerſtoffhaltige Körper Waſſer, ſo verliert dieſer ſeinen Waſſerſtoff, ohne daß derſelbe durch einen andern Körper wieder erſetzt würde; entzieht man ihm aber jetzt noch mehr Waſſerſtoff, ſo wird dieſer, genau wie erwähnt, erſetzt.

Seitdem ich zur Aufſtellung dieſer Regeln mich veranlaßt ſehe, habe ich verſucht, ſie auf alle mir bekannten Erſcheinungen anzuwenden, und habe auch wirklich noch keine Thatſache gefunden, mit welcher ſie nicht im Einklange ſtünden. Ich werde einige Beiſpiele davon anführen:

1) Es iſt bekannt, daß die Sauerkleeſäure unter Einfluß der Salpeterſäure ſich gänzlich in Kohlenſäure verwandelt. Aus der Formel $C^4O^3H^2O$, welche der Oxalſäure angehört, erſieht man, daß die beiden Atome Waſſerſtoff, welche dem Waſſer angehören, der Oxalſäure entzogen werden, ohne daß ſie wieder erſetzt würden, und es bleibt dann C^4O^4 oder Kohlenſäure. Wenn der Oxalſäure die von Dulong angenommene Formel $C^4O^4H^2$ zukäme, ſo würde meine Regel nicht mehr darauf anwendbar ſeyn, und es müßte ſich dann die Verbindung C^4O^5 bilden.

2) Die Ameiſenſäure verwandelt ſich unter Einwirkung des Queckſilber- und Silberoxydes in Kohlenſäure und die Formel $C^4H^2O^3$ zeigt, daß, indem ſie H^2 verliert, dafür O aufnehmen muß, wodurch auch C^4O^4 oder Kohlenſäure bleibt.

3) Der Alkohol verwandelt ſich unter dem oxydirenden Einfluſſe der Luft in Eſſigſäure. Die Chlorſäure wirkt, indem ſie denſelben oxydirt auf gleiche Weiſe. Nimmt man nun an, daß der Alkohol C^8H^8,H^4O^2 enthält, ſo muß der Sauerſtoff vorzugsweiſe auf den Kohlenwaſſerſtoff einwirken, und wenn er dieſem H^4 entzieht, ſo werden ſie durch O^2 erſetzt. Es entſteht dann $C^8H^8O^4$, oder waſſerhaltige Eſſigſäure, welche man durch $C^8H^6O^3+H^2O$ ausdrückt. Nimmt man nun an, daß das erzeugte Waſſer ſich mit der Säure ſelbſt wieder vereinigt, ſo würde man $C^8H^6O^3H^6O^3$ haben, welches die Eſſigſäure im Maximum der Dichtigkeit gäbe.

4) Wird der Alkohol mit Manganüberoxyd und Schwefelſäure behandelt, ſo verwandelt er ſich in Ameiſenſäure. Entzieht man nun der Verbindung C^8H^8,H^4O^2; durch dieſe kräftige Oxydation H^8 gänzlich, ſo ſind O^4 erforderlich, um ihn zu erſetzen. Man hat ſonach wirklich $C^8H^4O^6$ oder zwei Atome waſſerfreie Ameiſenſäure.

5) Das Oel der holländiſchen Chemiker (Chlorkohlenwaſſerſtoff) $C^8H^8Ch^4$ zerſetzt ſich im Sonnenlichte unter Einwirkung von Chlor und verliert ſeinen ganzen Waſſerſtoffgehalt. Dagegen nimmt es Ch^8 auf und bildet den Chlorkohlenſtoff C^8Ch^4, welchen Faraday auf dieſe Weiſe erhalten hat.

6) Die Blauſäure verliert unter Einwirkung von Chlor ihren Waſſerſtoff gänzlich, und die Formel CyH verwandelt ſich in CyCh, welche Umwandlung, wie bekannt, bei der Bildung des Clorcyans und ähnlicher Körper ſtatt findet.

7) Das ätheriſche Bittermandelöl $C^{28}H^{10}O+H^2$ verliert H^2, wenn es der Luft ausgeſetzt wird, und nimmt dagegen O auf, und verwandelt ſich ſo in Benzoeſäure $C^{28}H^{10}O^3$. Wird das nämliche Oel mit Chlor zuſammen gebracht, ſo muß es $C^{28}H^{10}O^2,Ch^2$ geben, was ganz mit den bekannten Thatſachen übereinſtimmt.

8) Das ätheriſche Oel des Zimmts $C^{36}H^{18}O^2$ verwandelt ſich an der Luft oder durch Einwirkung des Sauerſtoffs in eine Säure (Cinnamſäure) $C^{36}H^{16}O^3$. Er verliert alſo H^2 und nimmt dafür genau O auf, wie es die Theorie voraus beſtimmte. Mit Chlor giebt ſie eine kryſtalliſirte Verbindung, welche $C^{36}H^8Ch^8O^2$ enthält, und daher gegen die abgegebenen H^8 wieder Ch^8 aufgenommen hat, welches mit den hier aufgeſtellten Regeln ganz übereinſtimmt.

9) Da der Zucker unſerer Aethertheorie gemäß ſo zuſammengeſetzt iſt, daß man ihn als Kohlenäther betrachten kann, ſo würde ſeine Miſchung durch C^4O^4,H^8C^8,H^2O ausgedrückt werden. Nun iſt aber bekannt, daß die Salpeterſäure ihn in Sauerkleeſäure verwandelt, wobei dann H^8 durch O^4 erſetzt werden, und H^2 ganz verſchwinden, wodurch Sauerkleeſäure entſtehen muß. Man hat dann $C^{12}O^9$ oder 3 Atome Oxalſäure.

Die Zuſammenſetzung des Zuckers würde ſich nicht auf dieſe Weiſe erklären laſſen, wenn man mit Berzelius annehmen wollte, daß er aus $C^{26}H^{21}O^{10}$ zuſammengeſetzt ſey. Eben ſo wenig wäre dieſe Erklärung auf ihn anwendbar, wenn man ihn waſſerfrei annähme.

10) Wenn dem Alkohol die Formel C^8H^8,H^4O^2 zukommt, ſo kann ihm durch Chlor H^4 entziehen, ohne daß dieſe erſetzt würden, ſo daß derſelbe in Eſſigäther $C^8H^8O^2$ verwandelt wird, was auch wirklich ſtatt findet. Jedes freigewordene Waſſeratom kann dann durch ein Atom Chlor erſetzt werden, und es wird nun, abgeſehen von den intermediären Verbindungen, Chloral $C^8H^2O^2Ch^6$ erzeugt, worauf demnach die oben erwähnte Regel ſich genau anwenden läßt. Die Analyſe dieſes Körpers gerade hat zur Aufſtellung derſelben geführt.

11) Der Brenzeſſiggeiſt wird durch die Zerſetzung der waſſerfreien Eſſigſäure erzeugt. Er bildet ſich, wenn man ein eſſigſaures Salz deſtillirt, wobei folgende Reaction ſtattfindet:

$$C^8H^6O^3+RO=C^6H^6O+RO,C^2O^2$$

Die Eſſigſäure verwandelt ſich demnach in Eſſiggeiſt und Kohlenſäure. Es iſt übrigens nicht unwahrſcheinlich, daß der Brenzeſſiggeiſt, ſeiner Bildung und ſeinen Eigenſchaften nach zu urtheilen, kein Waſſer enthält. Behandelt man ihn mit Chlor, ſo verliert er H^2 und nimmt Ch^2 auf, indem er die Verbindung $C^6H^4OCh^2$ bildet.

2968. Wenn dieſe Thatſachen zuſammengenommen die weiter oben aufgeſtellten Regeln genügend rechtfertigen, ſo iſt es auch klar, daß der Alkohol die Formel C^8H^8,H^4O^2 hat, und dann würde auch die ganze Aethertheorie bewieſen ſeyn.

Wollte man im Gegentheil die Theorie der Subſtitutionen ganz unbeachtet laſſen, und die Uebereinſtimmung der Thatſachen mit dieſer Theorie bloß als ein Spiel des Zufalls anſehen, ſo bietet dieſe Betrachtungsweiſe dennoch eine nützliche Lehre dar. Hätte man nämlich hier die Aethertheorie nicht als feſten Anhaltspunkt genommen, ſo würde das Studium dieſer zuſammengeſetzten Körper, welche der

Theorie der Subſtitutionen zur Grundlage dienten, ſehr ſchwierig geweſen ſeyn.

Die Theorien haben alſo den Vortheil, daß ſie zur genauen Prüfung aller Thatſachen nöthigen, welche damit im Widerſpruche ſtehen, wodurch dann endlich dargethan wird, daß dieſe Thatſachen entweder nicht richtig aufgefaßt worden, oder daß die Theorie ſelbſt modifizirt werden muß. In einer Wiſſenſchaft ohne Theorie, wie dieß in letzter Zeit die organiſche Chemie geweſen iſt, können ſich unrichtige Thatſachen beliebig aufhäufen, denn nichts führt zur Erkennung des Irrthums, und nur vom Zufall allein darf man die Entdeckung der Wahrheit erwarten, welche dagegen eine richtige Theorie ſuchen und entdecken lehrt.

2969. Man könnte durch die vorausgeſchickten Betrachtungen veranlaßt werden, die Fettſubſtanzen mit den eigentlichen Aethern zu vergleichen; allein bis jetzt ſcheint mir dieß doch noch nicht ganz rathſam zu ſeyn. Wir haben oben die Formel des Stearins $C^{140}H^{134}O^{5}+C^{6}H^{6}O^{2}$ gegeben; aber $C^{6}H^{6}O^{2}$ drückt 2 At. Glycerin aus, von dem 1 At. $C^{3}H^{3}O$ ſeyn würde. Es fragt ſich nun, ob dieſe Verbindung als ein Oxyd oder als ein Hydrat betrachtet werden muß. Im letztern Falle würde ſeine Formel $C^{3}H,H^{2}O$ ſeyn; bis jetzt aber läßt ſich durch keinen Verſuch entſcheiden, welche von dieſen beiden Annahmen die richtige iſt. Die Analogie ſpricht jedoch für die Letztere, wenn man nämlich berückſichtigt, daß das *Cetin* (Wallrathfett) aus waſſerfreien Säuren beſteht, welche *mit* einem Kohlenwaſſerſtoff verbunden ſind, der iſomeriſch mit dem ölbildenden Gaſe zu ſeyn ſcheint.

Geht man von dieſem Geſichtspunkte aus, ſo zeigt ſich, daß die Theorie der Fettſubſtanzen noch einiger Verſuche zu ihrer feſtern Begründung bedarf; dieſe ſind nun nicht mehr ſchwierig, ſeitdem Chevreul jene Theorie auf ſo ſorgfältig beobachtete Thatſachen gegründet hat. Wenn die Geſetze der Subſtitutionen als richtig angenommen werden dürfen, ſo muß man z. B. Chlor auf das Glycerin und das Aethal einwirken laſſen, und die daraus hervorgehenden Produkte genau unterſuchen.

Der Leſer darf nicht unbeachtet laſſen, daß man bei allen oben angeführten Beiſpielen ſich nicht durch die Reſultate der Analyſe allein leiten ließ, ſondern daß man ſtets auch die Hauptreactionen jeder Subſtanz dabei berückſichtigte. Es iſt dieß der einzige Weg, gewiſſe Regeln aufzufinden, nach welchen die Körper, der eigentlichen Analogie ihrer Reaction gemäß, gruppirt werden können.

Noch mangeln der organiſchen Chemie, welche ſo reich an einzelnen Thatſachen iſt, dieſe allgemeinen Regeln gänzlich. Die meiſten derſelben, welche in den chemiſchen Lehrbüchern als ſolche aufgeſtellt wurden, ſind bloße Täuſchungen, deren Urſache man ſich leicht erklären kann.

Wenn man ſich wirklich von der Wirkung verſchiedener chemiſcher Agentien Rechenſchaft geben wollte, ſo hat man faſt immer das Holz, den Zucker, die Stärke, den Gummi, und als ſtickſtoffhaltige Stoffe das Eiweiß, den Faſerſtoff, das Fleiſch, das Blut u. ſ. w. unterſucht; nun aber können einige dieſer Subſtanzen nicht als reine Stoffe gelten, und andere dagegen gehören alle ein und demſelben Grundtypus an, ſo daß ſich aus ihren Reaktionen eigentlich nur ein allgemeines Verhalten abſtrahiren läßt, welches nur allein auf dieſe Reihe ähnlich gebildeter Körper, nicht aber auf andere paßt. Es verhält ſich hier gerade ſo, als wenn man aus den eigenthümlichen Reactionen der Alkalimetalle Regeln für die geſammten Metalle ableiten wollte.

Dieſe, aus den Reactionen abgeleiteten Regeln müſſen übrigens allen Theorien vorangehen; die Theorie wird erſt nachher zur Erklärung der erſtern aufgeſtellt. Sonach iſt alſo der Weg, den man beim Studium der organiſchen Chemie einzuſchlagen hat, genau bezeichnet: man muß nämlich viele Analyſen machen, und die Reactionen ſorgfältig bis in ihre Details ſtudiren, und beide Klaſſen von Thatſachen mit einander zu verbinden ſuchen. Schlägt man dieſen Weg ein, ſo bieten ſich viele einzelne Theorien dar, welche leicht mit einander zu verbinden ſind, und zuletzt eine zuſammenhängende Reihe von Lehrſätzen bilden.

2970. **Theorie der Benzoyl-Verbindungen.** Die Unterſuchungen von Robiquet lehrten Thatſachen ken-

nen, welche zwar für die Theorie der Verbindungen, von denen jetzt die Rede ſeyn ſoll, von höchſtem Intereſſe ſeyn müßten, die aber noch keine zuſammenhängende Lehre bildeten. Erſt Liebig und Wöhler gründeten auf ſehr genaue Analyſen dieſe Theorie, welche nur noch weiter ausgedehnt zu werden braucht, um auch Verbindungen zu umfaſſen, deren eigentliche Natur uns bisher noch unbekannt war. Wir laſſen hier die wichtigſten Thatſachen folgen:

1) Das ätheriſche Bittermandelöl iſt, nachdem die Blauſäure daraus abgeſchieden worden, eine Verbindung, welche Sauerſtoff abſorbiren und ſich gänzlich in Benzoeſäure verwandeln kann.

2) Wirken hydratiſche Alkalien darauf ein, ſo liefert es Benzoeſäure, indem ſich Waſſerſtoff entbindet.

3) Läßt man Chlor darauf einwirken, ſo verwandelt es ſich in einen chlorhaltigen Körper, welcher auf das Waſſer reagirt, und dann Salzſäure und Benzoeſäure erzeugt.

4) In dieſer Verbindung kann das Chlor durch Jod, Schwefel, Cyan 2c. erſetzt werden, und die daraus hervorgehenden Verbindungen reagiren ganz ähnlich auf das Waſſer.

5) Das Ammoniak erzeugt, indem es auf die Chlorverbindung einwirkt, ſalzſaures Ammoniak, und eine neue zur Familie der Amide gehörige Verbindung.

6) Der Alkohol liefert, wenn er mit dem nämlichen Körper zuſammengebracht wird, Salzſäure und Benzoeäther.

Alle dieſe Thatſachen laſſen ſich aus der Theorie erklären, von der wir ſpäter ſprechen werden; es giebt aber deren noch andere, wozu ſie den Schlüſſel noch nicht liefert, und von denen jetzt die Rede ſeyn wird.

1) Das Bittermandelöl präexiſtirt nicht, ſondern bildet ſich erſt unter Mitwirkung des Waſſers.

2) Werden die Mandeln mit Alkohol behandelt, ſo geben ſie das Amygdalin, ein eigenthümliches ſtickſtoffhaltiges Produkt; dieſes kann wieder Bittermandelöl oder Benzoeſäure unter Einwirkung von Salpeterſäure liefern.

5) Der Harn der grasfreſſenden Thiere enthält eine ſtickſtoffhaltige Säure, die Hippurſäure, welche durch verſchiedene Einflüſſe in Benzoeſäure verwandelt wird.

2971. Für jetzt müſſen wir uns alſo auf die Prüfung der erklärlichen Thatſachen beſchränken. Wir laſſen hier die von Liebig und Wöhler aufgeſtellten Formeln folgen.

$C^{28}H^{10}O^{2}$ — unbekanntes Radikal oder Benzoyl
$C^{28}H^{10}O^{2}+H^{2}$ — Benzoylwaſſerſtoff oder Bittermandelöl
$C^{28}H^{10}O^{2}+Ch^{2}$ — Benzoylchlorid
$C^{28}H^{10}O^{2}+Cy^{2}$ — Benzoylcyanid
$C^{28}H^{10}O^{2}+S$ — Benzoylſulphurid
$C^{28}H^{10}O^{2}+O$ — waſſerfreie Bezoeſäure
$C^{28}H^{10}O^{2}+O+H^{2}O$ — ſublimirte Benzoeſäure
$C^{8}H^{8}+(C^{28}H^{10}O^{2}+O)+H^{2}O$ — Benzoeäther
$C^{28}H^{10}O^{2}+Az^{2}H^{4}$ — Benzamid

Beleuchtet man das, was dieſe Formeln auszudrücken ſtreben, etwas näher, ſo ſcheint es, daß das Benzoyl mit dem Kohlenoxyd und das Benzoylchlorid mit dem Chlorkohlenoxyd verglichen werden könnte, ſo wie die Benzoeſäure der Kohlenſäure oder eigentlich der Oxalſäure entſprechen würde. Es führt dieß dann zu der Annahme

$C^{28}H^{10}$ = Benzogen
$C^{28}H^{10}O^{2}$ = Benzogenoxyd, welches ein neues dem Kohlenoxyd ähnliches Radikal bildet.

Es ſetzt dieß die Exiſtenz eines beſondern Kohlenwaſſerſtoffs voraus, wodurch jedoch die oben aufgeſtellten Formeln nicht modifizirt werden.

2972. Alle dieſe Thatſachen laſſen ſich aber auch wieder auf eine ganz andere Weiſe ausdrücken, wenn man die ſtöchiometriſchen Formeln dieſer verſchiedenen Körper folgendermaſſen aufſtellt:

$C^{28}H^{10}$ würde das Radikal der erwähnten Verbindungen ſeyn.

Nimmt man nun an, dieſes Radikal könne wie der Stickſtoff ein Alkali bilden, indem es ſich mit ſechs Volumen

Waſſerſtoff verbindet, ſo hätte man für Benzoylwaſſerſtoff $C^{28}H^{10},H^{6}+2C^{28}H^{10}O^{3}$.

Das Chlorid, Sulphurid und Cyanid werden dann durch folgende Formeln ausgedrückt

$$C^{28}H^{10}Ch^{6}+2C^{28}H^{10}O^{3}$$
$$C^{28}H^{10}Cy^{6}+2C^{28}H^{10}O^{3}$$
$$C^{28}H^{10}S^{3}+2C^{28}H^{10}O^{3}$$

Man erhielte dann benzoeſaure Chloride, Sulphuride oder Cyanide, welche dem doppelt chromſauren Chlorkalium entſpräche, welches Peligot entdeckt hat.

Die übrigen Formeln würden dann ſehr einfach ſeyn

$C^{28}H^{10}O^{3}$ — waſſerfreie Benzoeſäure
$C^{28}H^{10}O^{3},H^{2}O$ — waſſerhaltige Säure
$C^{28}H^{10}O^{8},C^{8}H^{8},H^{2}O$ — Benzoeäther
$C^{28}H^{10}O^{2},Az^{2}H^{4}$ — Benzamid

Aus dieſen bekannten Thatſachen läßt ſich ſonach durchaus nicht entſcheiden, welches von den beiden hier folgenden Radikalen

$C^{28}H^{10}O^{2}$ Benzoyl
$C^{28}H^{10}$ — Benzogen

anzunehmen ſeyn möchte. Ja man weiß nicht einmal, ob in den bisher betrachteten Verbindungen das Radikal ſich in der erſten oder in der zweiten der hier angegebenen Formeln befindet. Man darf ſogar mit Sicherheit ſchließen, daß auf die bereits unterſuchten Benzoeverbindungen mindeſtens drei verſchiedene Theorien angewendet werden können, und daß erſt neue Beobachtungen gemacht werden müſſen, bevor man ſich über ihre Natur beſtimmt wird ausſprechen können. Uebrigens iſt, in Folge der Unterſuchungen von Liebig und Wöhler, dieſer Theil der organiſchen Chemie am weiteſten vorwärts geſchritten.

2973. Aus dieſen Betrachtungen, wenn ich mich nicht täuſche, geht hervor, daß ſich nicht alle organiſche Verbindungen auf gleiche Weiſe modeln laſſen. Diejenigen, welche alles auf die Theorie der Oxyde beziehen wollen, oder die, welche überall hydratiſche Kohlenwaſſerſtoffe zu ſehen glau-

ben, verfallen in den nämlichen Irrthum, wie derjenige, welcher fortführe, hartnäckig Sauerſtoff im Ammoniak oder Waſſerſtoff im Kalium zu ſuchen.

Die Chemiker werden endlich ſich überzeugen, daß es auch in der organiſchen Chemie, gerade wie in der Mineralchemie, Oxyde und Waſſerſtoffverbindungen giebt, die ſich in gewiſſen Punkten einander gleichen, während ſie in andern wieder ſich von einander unterſcheiden, und daß jede Gruppe ihre beſondere Theorie erfordert. Wollte man zum Beiſpiel alle Thatſachen der organiſchen Chemie ſo erklären, daß man annähme, die organiſchen Subſtanzen wären alle nach den Geſetzen gebildet, welche uns die Aethertheorie lehrt, ſo würde man wahrſcheinlich irren. Daſſelbe fände ohne Zweifel ſtatt, wenn man nach dem Beiſpiele von Berzelius annehmen wollte, daß in allen organiſchen, ſauerſtoffhaltigen Körpern der Sauerſtoff ſtets nur als negatives oxydirendes Element, niemals aber als Waſſer vorhanden ſey.

Eine Theorie, welche auf alle organiſchen Verbindungen allgemein anwendbar wäre, iſt gegenwärtig kaum denkbar. So verhält es ſich zum Beiſpiel mit dem jüngſt vorgeſchlagenen Geſetze:

„Daß zwei zuſammengeſetzte Körper ſich nur dann vereinigen könnten, wenn ſie einen gemeinſchaftlichen Grundſtoff oder wenigſtens ein iſomorphes Element enthalten.“

Ueber den Werth einer ſolchen Theorie läßt ſich nicht entſcheiden, da der Urheber derſelben ſich nur allein darauf beſchränkte, ſie hinzuſtellen. Es leuchtet zwar ein, daß die am beſten gekannten Salze dieſer Bedingung entſprechen, und daß diejenigen Verbindungen, welche derſelben minder genügen, im Allgemeinen weniger genau bekannt ſind. Welchen Einfluß auf die Theorie der Wiſſenſchaft kann aber eine Regel haben, zu deren Beweis mehr Zeit erforderlich iſt, als die organiſche Chemie bedarf, um auf eine feſte Grundlage gebracht zu werden? Und wie können wir zugeben, daß unſere Anſichten ſich empyriſchen Formeln dieſer Art unterordnen ſollen, während doch alles uns beweiſt, daß gerade das Studium der organiſchen Chemie allein es iſt, wel-

ches uns zur Entdeckung der eigentlichen Grundgeſetze, denen die Verbindungen unterworfen ſind, führen kann.

Man braucht alſo für dieſe noch weniger genau gekannten Stoffe keine ausſchließliche Meinung anzunehmen, ſondern es iſt der Erforſchung der Wahrheit gewiß günſtiger, wenn man alle Meinungen wohlwollend beachtet, ſie unpartheiiſch mit kritiſchem Geiſte vergleicht, und beſonders jede allgemeine Anwendung da vermeidet, wo eine theoretiſche Anſicht nur für einen ſpeziellen Fall zu paſſen ſchien.

Hat der Leſer meine Zweifel richtig aufgefaßt, ſo wird er auch meine Hoffnung für die Zukunft theilen, und überzeugt ſeyn, daß zur Vollendung der ungeheuren Arbeit, welche noch zu thun übrig bleibt, die vereinten und gewiſſenhaften Anſtrengungen aller Chemiker erforderlich ſind; noch mangeln uns Thatſachen, durch deren Entdeckung ſich alle diejenigen, welche ſich mit dieſem Werke befaſſen wollen, großes Verdienſt erwerben können.

2974. Theorie der pyrogenen Subſtanzen*). Unter dieſem Namen und beſonders unter Brenzſäuren, verſteht man Subſtanzen, welche durch die Einwirkung des Feuers aus gewiſſen organiſchen Stoffen erzeugt werden. Die Bildung derſelben iſt gewiſſen Regeln unterworfen, die lange verkannt, aber jüngſt ſehr glücklich durch Pelouze feſtgeſtellt worden. Wir ſtellen hier die Hauptreſultate ſeiner hierüber gelieferten Unterſuchungen zuſammen.

Erhitzt man einen reinen organiſchen Körper, ſo tritt ein Zeitpunkt ein, in welchem er der zerſtörenden Wirkung des Feuers nicht mehr widerſtehen kann. Nun vereinigen ſich diejenigen ſeiner Theilchen, welche ihrer chemiſchen Natur nach einander am meiſten entgegengeſetzt ſind, zu binären Verbindungen, und die noch übrigen Elemente bilden eine feuerbeſtändigere Verbindung, weil die Subſtanz zwei Stoffe verloren hat, deren Streben, ſich inniger mit einander zu verbinden, unaufhörlich die urſprüngliche Verbindung zu zerzerſtören drohte.

*) Dieſen Körpern könnte füglich die deutſche Benennung „Brenzſtoffe" ertheilt werden. A. u. E.

Pelouze hat ſich überzeugt, daß bei dieſer Umbildung ternärer Verbindungen im Allgemeinen immer Waſſer oder Kohlenſäure erzeugt werde. Dieſe Produkte aber gehen aus der Verbrennung des Kohlenſtoffs und Waſſerſtoffs hervor, welche auf Koſten des in der erhitzten Subſtanz vorhandenen Sauerſtoffs ſtatt findet.

Sobald ein organiſcher Stoff den Hitzgrad erreicht hat, in welchem ſeine Zerſetzung ſtatt finden kann, ſo tritt auch dieſe gegenſeitige Reaction ſeiner Beſtandtheile ohne Unterbrechung ein. Ueberſchreitet man nun dieſen Punkt und ſteigert die Hitze allmählig, ſo kann eine neue Verbrennung eintreten, in Folge deren auch ein neuer Brenzſtoff entſteht.

2975. Die bei verſchiedenen Temperaturen erzeugten Brenzprodukte können ſehr auffallend von einander verſchieden ſeyn; denn die Gallusſäure z. B. verwandelt ſich in einer Temperatur von 215° in Kohlenſäure und Brenzgallusſäure gemäß folgender Reaction:

$$C^{14}H^{6}O^{5} = C^{2}O^{2} + C^{12}H^{6}O^{3}$$

Wird aber die Temperatur ſchnell auf 250° erhöht, ſo erhält man Kohlenſäure, Waſſer und Metagallusſäure und Brenzgallusſäure zugleich, ohne daß nur die geringſte Spur von Brenzgallusſäure ſich zeigte. Die folgende Formel ſtellt dieſe letzten Reſultate dar:

$$C^{14}H^{6}O^{5} = C^{2}O^{2} + H^{2}O + C^{12}H^{4}O^{2}$$

Viele Beiſpiele unterſtützen dieſe erſtern Beobachtungen. So verwandelt ſich auch die Aepfelſäure in Waſſer und Malealſäure *) nach der Formel:

$$C^{8}H^{4}O^{4} = H^{2}O + C^{8}H^{2}O^{3}$$

Die Mekonſäure verwandelt ſich in zwei neue Säuren, in die Metamekonſäure und die Pyromekonſäure bei beſtimmten Temperaturen und nach folgenden Formeln:

$$C^{14}H^{4}O^{7} = C^{2}H^{2} + C^{12}H^{2}O^{5}$$ Metamekonſäure

$$C^{14}H^{4}O^{7} = C^{4}H^{4} + C^{10}H^{4}O^{3}$$ Pyromekonſäure.

---

*) Wir behalten dieſen Namen, durch welchen zuerſt im Journal f. prakt. Chemie von Erdmann u. Schweigger-Seidel Bd. 3. S. 28. der franzöſiſche Ausdruck acide maléique überſetzt wurde, in Ermanglung eines beſſern bei. A. d. E.

Man kann alſo hier ſagen, daß wenn man ein Mittel fände, dieſen Brenzſtoffen das Waſſer und die Kohlenſäure wieder zu geben, welche ſie verloren haben, ſo könnte man die urſprünglichen Subſtanzen, aus denen ſie entſtanden ſind, wieder herſtellen.

2976. Wo man Waſſer und Kohlenſäure ſo leicht aus einer organiſchen Subſtanz ſich entbinden ſieht, welche ſich in einen andern vollkommen reinen Körper verwandelt, wird man zu glauben veranlaßt, daß dieſes Waſſer oder dieſe Säure vorher ſchon exiſtirten und nur durch die Hitze abgeſchieden worden ſeyen. Ich trete jedoch dieſer Anſicht nicht bei und halte vielmehr im Gegentheil dafür, daß dieſe Körper aus der gegenſeitigen Reaction zweier in der Subſtanz präexiſtirender Verbindungen hervorgehen, welche auf einander gerade ſo wirken, wie die Oxalſäure und das Ammoniak bei der Erzeugung des Oxamides.

Wollte man z. B. zu Gunſten der Präexiſtenz der Kohlenſäure behaupten, daß die Mekonſäure, indem ſie ein Atom Kohlenſäure verliert, auch genau die Hälfte ihrer Sättigungscapacität einbüßt, ſo findet man in derſelben Reihe einen ſichern Prüfſtein von der Richtigkeit dieſes Argumentes. Indem nämlich die Mekonſäure zwei Atome Kohlenſäure verliert, müßte dieſelbe einen neutralen oder weniger ſauren Körper geben, als der vorige war; nun aber liefert ſie im Gegentheil eine doppelt ſo kräftige Säure.

Er würde demnach, glaube ich, ein eben ſo falſcher Weg ſeyn, wie derjenige, der uns zu der Anſicht führte, daß die bei dieſen Reaktionen freiwerdende Kohlenſäure und Waſſer ſchon präexiſtiren müßten in den Verbindungen, aus welchen ſie ſich entbinden. Dieſe Subſtanzen werden offenbar in den meiſten Fällen erſt gebildet.

Von äußerſter Wichtigkeit aber wäre es, zu erforſchen, nach welchen Regeln ſich Waſſer oder Kohlenſäure bilden, warum ferner der Kohlenſtoff vor dem Waſſerſtoff, der Waſſerſtoff vor dem Kohlenſtoff verbrennt, oder warum endlich beide zugleich verbrennen.

Es iſt nicht zu bezweifeln, daß man durch wechſelſeitige Vergleichung zweckmäßig gewählter Subſtanzen im Stande

ſeyn würde, den urſprünglichen Zuſtand des Kohlenſtoffs oder Waſſerſtoffs zu beſtimmen, welcher dieſe innerlichen Verbrennungen bewirkt; man würde durch dieſe Entdeckung der organiſchen Chemie einen äußerſt wichtigen Dienſt leiſten.

Ich glaube nicht zu irren, wenn ich dieſe Erſcheinungen jenen anreihe, welche ſich bei der Bildung der Amide darbieten. Durch dieſe Zuſammenſtellung gebe ich ſogar den Grad von Wichtigkeit zu erkennen, welche ſie für mich zu haben ſcheinen, indem ich hierdurch andeute, daß ich die Exiſtenz einer Reihe von Amiden anzunehmen geneigt bin, welche durch den Verluſt einer aus Sauerſtoff und Kohlenſtoff beſtehenden Verbindung gebildet werden.

Capitel IV.

Flüchtige organiſche Säuren.

2977. Die vorausgeſchickten Betrachtungen, gegenwärtig die einzigen, welche über das Geſammtgebiet der organiſchen Chemie im Allgemeinen anzuſtellen ſeyn möchten, gewähren ſchon beim Studium dieſer erſten Gruppe von Körpern einigen Nutzen; in der Folge aber werden wir noch häufiger davon Anwendung machen können.

Wir werden in dieſem Kapitel die folgenden Säuren betrachten:

Sauerkleeſäure	C^4O^3	Ameiſenſäure	$C^4H^2O^3$
Honigſteinſäure	C^8O^3	Eſſigſäure	$C^8H^6O^3$
Krokonſäure	$C^{10}O^4$	Milchſäure	$C^{12}H^8O^4$
		Benzoeſäure	$C^{28}H^{10}O^3$
		Bernſteinſäure	$C^8H^4O^3$
		Korkſäure	$C^{16}H^{12}O^3$
		Kampherſäure	$C^{20}H^{16}O^5$

Wir haben zu dieſen Hauptſäuren noch einige andere minder bekannte geſtellt und außerdem noch alle Körper, welche ſich dieſen Hauptſtoffen nähern, oder von ihnen abſtammen. Namentlich verſuchten wir, alle diejenigen Körper zu vereinigen, welche von einem und demſelben Radikal abzuleiten ſind, denn wir haben die Ueberzeugung, daß dieß das Mittel zur Erleichterung des Studiums iſt.

Sauerkleeſäure.

Synon. Oxalſäure, Zuckerſäure, kohlige Säure. Lat. Acidum oxalicum. Franz. Acide oxalique.

Wiegleb, Crells chem. Journal Bd. 2. S. 6. — Scheele Opuscula II, 187. — Bergmann, Opusc. I, 251. — Weſtrumb, deſſen kleine phyſ. chem. Abhandl. I, 1. — Richter, deſſen neuere Gegenſtände VIII, 92. — Berzelius, Ann. de Chim. XCIV, 185. und Ann. de Chim. et de Phys. XVIII, 155. oder Gilbert Ann. XL, 250. und Poggend. Ann. XVII. — Berard, Ann. de Ch. LXXIII, 263. — Vogel, Schweigger J. II, 435 u. VII, 1. — Döbereiner, Schweig. J. XVI, 107. und XXIII, 66. — Dulong, Schweig. J. XVII, 230. — Gay-Luſſac, Poggend. Ann. XVII, 171. u. XXI, 586. — Herrman, Poggend. ebend. XVIII, 369. — Turner, Dingler polyt. XLIV, 140. — Bouſſingault, Ann. d. Ch. et de Ph. LIV. 263.

2978. Die Sauerkleeſäure, welche Scheele entdeckte, iſt unter den Pflanzenſäuren diejenige, welche die Aufmerkſamkeit der Chemiker faſt am meiſten in Anſpruch nahm. Hinſichtlich ihrer Stärke kann ſie beinahe mit den ſtärkſten Mineralſäuren verglichen werden; ſie wirkt kräftig auf die thieriſche Oekonomie; ſie kann auf ſehr verſchiedene Weiſe erzeugt werden, und die Natur bietet ſie uns unter ſehr verſchiedenartigen Umſtänden ſchon fertig dar.

Da ſie nur Sauerſtoff und Kohlenſtoff enthält und der letztere darin auf einer niedrigern Oxydationsſtufe als in der Kohlenſäure ſich befindet, ſo hat man vorgeſchlagen, ſie kohlige Säure zu nennen. Allein ihr organiſcher Urſprung und ihre Eigenſchaften verhindern ihre Anreihung zu den Mineralſäuren, ſo lange nämlich die die organiſchen Körper betreffende Hauptfrage noch unentſchieden bleiben wird. Der Name Zuckerſäure, unter welchem man ſie ehedem auch aufführte, erinnert daran, daß ſie auch durch die oxydirende Einwirkung der Salpeterſäure auf Zucker erzeugt werden kann. Allein die Sauerkleeſäure entſteht nicht nur durch eine bloße einfache Oxydation des Zuckers, ſondern es bildet ſich auch Waſſer bei dieſer Reaction.

Die Sauerkleeſäure iſt gleich mehreren Mineralſäuren nie vollkommen rein darzuſtellen, denn ſie iſt ſtets noch entweder mit Waſſer oder mit Baſen verbunden. Die aus ihren Auflöſungen kryſtalliſirende Säure hält Kryſtallwaſſer zurück, welches ihr in der Hitze entzogen werden kann. Nach dem Austrocknen aber enthält ſie immer noch eine gewiſſe

Menge Waſſer, welches ihr nur dann entzogen werden kann, wenn ſie mit Baſen vereinigt wird. Sonach kann die Sauerkleeſäure nur im Salzzuſtand ganz waſſerfrei dargeſtellt werden.

Es kryſtalliſirt dieſe Säure in vierſeitigen farbloſen, durchſichtigen Prismen mit zweiflächiger Zuſchärfung. In freier Luft verwittern ſie, indem ſie ihr Kryſtallwaſſer verlieren. Mit Waſſer zuſammen gebracht, zerſpringen die Kryſtalle unter Kniſtern, wobei ſich ſtets etwas Gas entbindet, gerade als wenn die Kryſtalle bei ihrer Bildung etwas von dem Gaſe eingeſchloſſen hätten, welches bei Erzeugung der Sauerkleeſäure ſtets als Nebenprodukt auftritt. Acht Theile kaltes Waſſer löſen einen Theil trockene Sauerkleeſäure auf; bei Anweſenheit von Salpeterſäure, oder wenn die Temperatur erhöht wird, iſt die Auflöslichkeit dieſer Säure bedeutend größer. Auch im Alkohol iſt ſie löslich. Um ſchöne Kryſtalle davon darzuſtellen, muß man ſie ſogar in wäßrigem Weingeiſt auflöſen. Sie löſt ſich unverändert in Schwefelſäure und Salpeterſäure auf, wenn dieſe mit Waſſer verdünnt ſind.

Der Geſchmack der Sauerkleeſäure iſt ſtark ſauer und ſelbſt ſehr verdünnte Auflöſungen röthen die Lackmustinctur noch ziemlich ſtark. Erhitzt ſchmilzt ſie anfangs in ihrem Kryſtallwaſſer, dann zerſetzt ſie ſich oder verflüchtigt ſich mehr oder minder, je nach der Temperatur. Bei 115° in einer Retorte erhitzt, zerſetzt ſie ſich unter Entbindung von Kohlenſäure und Kohlenoxydgas, die in dem Verhältniß von 6 Volum zu 5 frei werden. Zugleich geht Ameiſenſäure über und Kryſtalle von Sauerkleeſäure, die nur geringen Waſſergehalt beſitzt, ſublimiren ſich in dünnen Schichten. In der Retorte bleibt nur wenig Kohle zurück. Bringt man die Sauerkleeſäure dagegen in eine glühende Röhre, ſo erzeugt ſich Kohlenſäure, Kohlenoxyd, Kohlenwaſſerſtoff, ein geringer Abſatz von Kohle und eine faſt unbeſtimmbar kleine Menge eines öligen Stoffes.

Die Sauerkleeſäure iſt an der Luft unveränderlich; eben ſo verhält ſie ſich auch in einer Chloratmosphäre, ſelbſt

wenn ſie unter dieſen Umſtänden mehrere Monate lang dem Sonnenlichte ausgeſetzt iſt. Von der Salzſäure wird ſie unverändert aufgelöſt. Konzentrirte Salpeterſäure tritt ihr einen Theil ihres Sauerſtoffs ab, um ſie in Kohlenſäure zu verwandeln. Bringt man ſie mit der 20 bis 30fachen Menge konzentrirter Schwefelſäure zuſammen und erhitzt das Gemenge gelinde, ſo zerſetzt es ſich raſch in gleiche Volume Kohlenſäure und Kohlenoxydgas, während die Schwefelſäure, die ſich dadurch nicht färbt, das in der Sauerkleeſäure gebunden geweſene Waſſer zurückhält.

Das Manganüberoxyd, braune Bleiüberoxyd, Kobaltüberoxyd, Nickelüberoxyd und die Chromſäure zerſtören, wenn ſie mit Sauerkleeſäure gekocht werden, einen Theil derſelben, und erzeugen Kohlenſäure aus ihr. Die zugleich auf niedrigere Oxydationsſtufen reduzirten Oxyde verbinden ſich mit einem Antheil nicht zerſetzter Säure. Die Sauerkleeſäure reagirt auf Chlor-Goldſolution und entwickelt unter Aufbrauſen Kohlenſäure, während metalliſches Gold niederfällt.

2979. Die Sauerkleeſäure iſt aus 3 Volumen Sauerſtoff und 4 Volumen Kohlendampf gebildet. Dieſes Verhältniß läßt ſich aus den bei der Zerſetzung mittelſt Schwefelſäure ſich ergebenden Produkten ermitteln; auch läßt es ſich aus der Goldmenge berechnen, welche die Sauerkleeſäure reduzirt. Es iſt demnach die waſſerfreie Oxalſäure, ſo wie ſie im ſauerkleeſauren Blei exiſtirt, zuſammengeſetzt aus:

4 At. Kohlenſtoff	153,04	oder	33,77
3 At. Sauerſtoff	300,00	—	66,23
	453,04		100,00

Die getrocknete Sauerkleeſäure enthält:

1 At. Sauerkleeſäure	453,04	oder	80,10
2 At. Waſſer . .	112,48	—	19,90
	565,52		100,0

Endlich enthält die auf naſſem Wege kryſtalliſirte Sauerkleeſäure:

1 At. trockne Sauerkleeſ.	453,04	oder	57,30
6 At. Waſſer . . .	337,44	—	42,70
	790,48		100,00

Die Sauerkleeſäure iſt viel ſtärker als die Kohlenſäure, obſchon dieſe mit mehr Sauerſtoff verbunden iſt, und daſſelbe Radikal enthält; man könnte hieraus die Vermuthung ſchöpfen, daß ſie nicht einfach aus Kohlenſtoff und Sauerſtoff gebildet ſey; allein aus zahlreichen Verſuchen ergiebt ſich mit Sicherheit, daß ſie wirklich auf die angegebene Weiſe zuſammengeſetzt iſt. Dulong ſuchte dieſe Anomalie zu erklären, indem er die Sauerkleeſäure als eine Waſſerſtoffſäure betrachtet, die aus Kohlenſäure und Waſſerſtoff zuſammengeſetzt iſt. Nach ihm iſt alſo die getrocknete Säure die eigentliche Sauerkleeſäure oder Waſſerſtoff-Kohlenſäure (Hydrocarbonſäure). Die kryſtalliſirte Säure iſt die waſſerhaltige Waſſerſtoff-Kohlenſäure. Die waſſerfreie nebſt dem Sauerſtoff der Baſis, mit welcher ſie verbunden iſt, würde Kohlenſäure bilden, welche ſeiner Annahme gemäß, in den ſauerkleeſauren Salzen unmittelbar mit den Metallen ſelbſt vereinigt ſeyn ſoll.

Dieſe Anſichten ſtimmen ganz mit der Zuſammenſetzung der ſauerkleeſauren Salze überein, denn in dieſen Salzen iſt der Sauerſtoffgehalt der Säure gerade dreimal ſo groß als der in den dadurch geſättigten Baſen, was gerade vier Atome Sauerſtoff auf vier Atome Kohlenſtoff ausmacht. Die meiſten Eigenſchaften der Sauerkleeſäure laſſen ſich auch ſehr gut durch dieſe Hypotheſe erklären. Die Salpeterſäure würde dann den Waſſerſtoff der Waſſerſtoffſäure unter Kohlenſäure-Entbindung verbrennen, wie ſie dieß bei der Hydrochlorſäure thut, wobei ſie das Chlor frei macht. Das Goldchlorid, indem es den Waſſerſtoff, vermöge ſeines Chlorgehalts daraus aufnimmt, würde eine gleiche Wirkung äußern. Die Wirkung der beſonderen (ſ. §. 773) Oxyde würde ganz mit der des Manganüberoxydes auf die Salzſäure verglichen werden können. Man kann dieſe Erſcheinungen auch ſehr gut erklären, wenn man die Sauerkleeſäure als eine Sauerſtoffſäure betrachtet; übrigens, wenn man ſie für eine Waſſerſtoffſäure hält, ſo iſt es ſchwierig zu erklären, warum die Kohlenſäure nicht durch das Chlor aus ihrer Verbindung mit Waſſerſtoff ausgetrieben wird. Die folgenden Formeln drücken beide Anſichten aus:

		Dulong.
Waſſerfreie Säure	C^4O^3	exiſtirt nicht
Waſſerhaltige —	$C^4O^3H^2O$	C^4O^4,H^2
Kryſtalliſirte —	$C^4O^3H^6O^3$	$C^4O^4,H^2+H^4O^2$
Sauerkleeſaures Blei	C^4O^3,PbO	C^4O^4,Pb

2980. Die Sauerkleeſäure läßt ſich auf verſchiedene Weiſe erzeugen. Kali- und Natronhydrat bilden in einer Temperatur von 200° nach Gay-Luſſacs Verſuchen mit vielen Pflanzenſtoffen ſauerkleeſaure Salze, wenn die Luft dabei nicht einwirken kann. Ferner bilden der Zucker, die Stärke, die Holzfaſer, die Seide, die Wolle und überhaupt die meiſten organiſchen Subſtanzen, Sauerkleeſäure, wenn ſie mit der gehörigen Menge Salpeterſäure behandelt werden. Um ſie mit Leichtigkeit rein darzuſtellen, zieht man den Zucker vor. Aus 3 Th. Zucker und 30 Th. Salpeterſäure von 1,12 ſpez. Gew. erhält man 1 Th. Sauerkleeſäure. Anfangs erhitzt man nur gelinde, läßt dann aber das Gemenge kochen, und dampft die Flüſſigkeit bis zur Syrupsdicke ab. Bei dieſer Reaction entbindet ſich ſehr viel Kohlenſäure und ſalpetrige Säure, und die letztere kann wieder angewendet werden zur Umwandlung des Schwefels in Schwefelſäure. Die aus der ſyrupdicken Flüſſigkeit anſchießenden Kryſtalle läßt man abtropfen und kryſtalliſirt ſie um. Wenn man bei dieſer Operation zu viel Salpeterſäure anwenden wollte, ſo würde man den Zucker ganz in Kohlenſäure verwandeln. Würde man im Gegentheil zu wenig Salpeterſäure anwenden, ſo erzeugte ſich ſtatt Sauerkleeſäure nur Oxalwaſſerſtoffſäure (acide oxalhydrique).

Robiquet empfiehlt folgendes Verfahren als ſehr zweckmäßig. Man erhitzt in tubulirten Retorten 24 Stärkmehl mit 72 Th. Salpeterſäure. Iſt die Einwirkung der Säure vorüber, ſo giebt man noch 24 Th. hinzu. Hierauf läßt man die Flüſſigkeit kryſtalliſiren, und erhält ungefähr 5 Th. Sauerkleeſäure. Man gießt nun auf die Mutterlauge nach und nach wieder 24 Th. Salpeterſäure, und läßt wieder kryſtalliſiren, wodurch man 2 Th. Sauerkleeſäure erhält. Dieſe Operation wird noch zweimal wiederholt und man er-

hält dann aus 24 Th. Stärkmehl und 144 Salpeterſäure ungefähr 12 Th. Sauerkleeſäure.

Der Vortheil, die Salpeterſäure nach und nach auf die Subſtanz einwirken zu laſſen, beſteht darin, daß dieſe Säure nicht ſo leicht auf die ſchon gebildete Oxalſäure reagiren kann. In den erſten Flüſſigkeiten iſt zwar viel Oxalwaſſerſtoffſäure, allein ihre Gegenwart bringt keinen Nachtheil, weil ſie nicht kryſtallirt und ſich ſelbſt wieder leicht durch neue Zugaben von Salpeterſäure in Oxalſäure umwandelt. Es iſt ſonach keinem Zweifel unterworfen, daß dieſe allmählige Einwirkung der Salpeterſäure vorgezogen werden muß. Durch allmähliges Eintröpfeln der Säure in die Retorte würde vielleicht daſſelbe Reſultat erzielt werden, ohne daß dann die Dauer der Operation ſo übermäßig verlängert zu werden braucht.

Die Sauerkleeſäure iſt in der Natur ſehr verbreitet. Das ſaure oxalſaure Kali (Sauerkleeſalz) findet ſich in dem Safte vieler Pflanzen und zwar unter andern in Oxalis acetosella, Rumex acetosa, Rumex acetosella, Oxalis corniculata, Geranium acetosellum. Vorzüglich aus den erſten beiden und beſonders aus Oxalis acetosella wird es gewonnen. Das Natron iſt in den Vareckſorten als ſauerkleeſaures Salz vorhanden. Die Lichenarten, welche auf Kalkſteinen wachſen, enthalten faſt alle ſauerkleeſauren Kalk und zwar in ſolcher Menge, daß man es daraus ſelbſt in ziemlicher Maſſe abſcheiden könnte. Zuweilen findet man dieſes auch in regulären mikroscopiſchen Kryſtallen in den Gefäßen der Pflanzen und beſonders in denen, welche vor Alter abgeſtorben ſind; es iſt dann offenbar ihrem Wachsthume nachtheilig, weil es das Aufſteigen des Saftes hindert. Die Oxalſäure ſoll ſich ferner im freien Zuſtande in der häutigen Hülle der Kichererbſen finden, und mit Kalk verbunden hat man ſie auch in gewiſſen Harnſteinen entdeckt. Dieſe Harnſteine ſind ſogar die gefährlichſten, denn man kann ſie ihrer bedeutenden Härte wegen ſelbſt poliren wie Marmor. Sie ſind auf der Oberfläche ſehr rauh und zuweilen ſogar mit Spitzen verſehen, welche die Harnblaſe verletzen; ſie färben ſich dann braunroth von dem aus den

Wunden fließenden Blute. Ihrer Aehnlichkeit mit den Maulbeeren wegen hat man ihnen den Namen Maulbeerſteine gegeben.

Endlich findet man in einigen Braunkohlen baſiſch oxalſaures Eiſenoxyd, welches die Mineralogen Humboldtin, Oxalit oder Eiſenreſin nannten.

Die Sauerkleeſäure wird aus dem Sauerkleeſalz ausgeſchieden. Man löſt zu dem Ende dieſes Salz in heißem Waſſer auf, und fällt die Oxalſäure durch eſſigſaures Blei als oxalſaures Blei. Wird hierauf der Niederſchlag mit verdünnter Schwefelſäure erhitzt, ſo bildet ſich ſchwefelſaures Blei und die Sauerkleeſäure wird frei. Um die überſchüſſige Schwefelſäure wieder wegzuſchaffen, digerirt man die Flüſſigkeit mit Bleiglätte oder oxalſaurem Baryt. Das oxalſaure Blei kann auch zerſetzt werden, indem man es im Waſſer aufſchlämmt und hierauf Schwefelwaſſerſtoff durchleitet. Es bildet ſich dann unauflösliches Schwefelblei und freie Sauerkleeſäure. Die aus dem Sauerkleeſalz abgeſchiedene Oxalſäure bildet viel ſchwieriger ſchöne Kryſtalle, als die mittelſt Salpeterſäure bereitete; wahrſcheinlich rührt dieß von etwas löslicher organiſcher Subſtanz her, welche im Sauerkleeſalz noch vorhanden iſt. Man beſeitigt das der Kryſtalliſation entgegenſtehende Hinderniß dadurch, daß man die Auflöſung mit etwas Salpeterſäure kochen läßt.

Die Sauerkleeſäure wird beim Kattundruck und zur Vertilgung der Roſtflecken angewendet.

2981. Sauerkleeſaure Salze oder Oxalate. Die Oxalſäure kann ſich in fünf verſchiedenen Verhältniſſen mit Baſen verbinden. Man kennt nämlich neutrale oxalſaure Salze, in denen die Säure dreimal mehr Sauerſtoff als die Baſis enthält; ferner doppelt und vierfach, halb- und zwei Drittel oxalſaure Salze *).

Die waſſerfreien oxalſauren Salze werden durch die trockne Deſtillation zerſetzt, ohne einen Kohlenrückſtand zu

*) In dieſen verhält ſich, wenn man in den Neutralſalzen das Verhältniß der Säuremenge zur Baſismenge wie 1 : 1 annimmt, dann die Säure und Baſis der Reihe nach wie 2 : 1, 4 : 1, 1 : 2, 2 : 3.

hinterlaſſen, und es läßt ſich ſchon voraus beſtimmen, daß die Baſen, welche in der Rothglut die Kohlenſäure zurückhalten, mit dieſer Säure verbunden bleiben, während ſich Kohlenoxydgas entbindet. Diejenigen Baſen, welche dagegen unter gleichen Umſtänden die Kohlenſäure verlieren und ſchwierig reduzirbar ſind, bleiben als Oxyd zurück, während ſich die Säure in gleiche Volume Kohlenſäure und Kohlenoxyd zerſetzt. Diejenigen Baſen aber, welche leicht reduzirbar ſind, treten ihren Sauerſtoff an die Sauerkleeſäure ab und verwandeln dieſe in Kohlenſäure. Endlich giebt es noch Fälle, welche zwiſchen den beiden vorher erwähnten ſtehen, indem nämlich das Metalloxyd nur theilweiſe reduzirt wird.

Erhält ein oxalſaures Salz Waſſer, ſo ſind die Reſultate ſeiner Zerſetzung etwas verwickelt, indem ſich Verbindungen aus Kohlenſtoff und Waſſerſtoff erzeugen. Dulong hat gefunden, daß die ſauerkleſauren Salze von Wismuth, Kupfer, Queckſilber und Silber reines Metall und Kohlenſäure liefern. Die Blei- und Zinkſalze liefern dagegen Unteroxyde, Kohlenoxyd und Kohlenſäure. Endlich der oxalſaure Baryt, Strontian und Kalk, welche Waſſer enthalten, geben kohlenſaure Salze, nebſt Kohlenoxydgas und Kohlenſäure, wobei zugleich auch Waſſer frei und brenzliches Oel und Eſſigſäure erzeugt wird.

Die neutralen oxalſauren Salze von Kali, Natron, Lithion, Beryllerde- und Chromoxyd ſind im Waſſer ſehr leicht löslich. Dagegen ſind die Mangan- und Eiſenſalze nur ſchwierig löslich, werden aber durch Säurezuſatz viel auflöslicher. Die übrigen Oxalate ſind unauflöslich oder nur ſehr wenig löslich, wenn ſie vollkommen geſättigt ſind. Einige derſelben löſen ſich ſehr leicht in einem Säureüberſchuß, und die ſaure oxalſaure Thonerde deliquescirt ſogar. Im Allgemeinen nimmt die Löslichkeit der neutralen leicht auflöslichen Oxalate ab, wenn ſie ſauer werden, während dagegen ein Säureüberſchuß bei den neutralen wenig löslichen oder unauflöslichen, den entgegengeſetzten Effekt hervorbringt.

Die Oxalate ſind unter allen Salzen, welche organiſche Säuren enthalten, am ſchwierigſten durch die Mineral-

ſäuren zerſetzbar, weshalb man zur Entdeckung des Kalkes überall Oxalſäure oder lösliche oxalſaure Salze anwenden kann; ebenſo wird bei Analyſen der Kalk immer als oxalſaurer Kalk gefällt. Die Sauerkleeſäure entreißt den Kalk ſelbſt der Schwefelſäure und das Salz, welches ſich bildet, fällt nach und nach ſogar aus einer etwas ſauren Flüſſigkeit nieder.

Die Oxalate mit Oxyden der dritten Abtheilung können ſich durch die wechſelſeitige Reaction des Metalls mit Säure und Waſſer bilden, und die Oxalſäure wirkt dann genau wie die Schwefelſäure und Salzſäure unter gleichen Umſtänden. Die unlöslichen Oxalate erhält man durch doppelte Wahlverwandtſchaft, gewöhnlich mittelſt ſauerkleeſaurem Kali; die übrigen Oxalate werden gewöhnlich dargeſtellt, indem man die Oxyde in Oxalſäure auflöſt.

2982. Sauerkleeſaures Kali. Die Oxalſäure kann ſich in drei verſchiedenen Verhältniſſen mit dem Kali verbinden, und zwar ſo, daß es ein neutrales Salz, ein Bioxalat und ein Quadrioxalat damit bildet. Dieſe von Wollaſton zuerſt erkannte Thatſache, lieferte das erſte beſtimmte Beiſpiele von Verbindungen in multiplen Verhältniſſen.

Das neutrale ſauerkleeſaure Kali erhält man durch Sättigung des Sauerkleeſalzes mit ätzendem oder kohlenſaurem Kali. Es löſt ſich in der doppelten Menge kalten Waſſers auf. Die Sauerkleeſäure bildet in einer konzentrirten Auflöſung dieſes Salzes einen Niederſchlag von ſaurem Oxalat. Dieſelbe Wirkung bringt ſie in neutralem oxalſaurem Natron und Lithion hervor. Das neutrale oxalſaure Kali beſteht im waſſerfreien Zuſtand aus

1 At. Sauerkleeſäure	=	453,04	oder	43,44
1 At. Kali . . .	=	589,91		56,56
		1042,95		100,00

Doppelt ſauerkleeſaures Kali. Das Sauerkleeſalz beſteht aus einem Gemenge von doppelt und vierfach oxalſaurem Kali, in welchem gewöhnlich das erſte vorherrſcht. Die Pflanzen, woraus man es gewinnt werden noch jung, ob-

ſchon vollſtändig ausgewachſen, geſammelt. Man zerquetſcht ſie, preßt den Saft aus und klärt ihn, entweder bloß durch etwas Kochen, oder indem man Eiweiß und Thierkohle oder Thon dazu nimmt. Hierauf wird er filtrirt und abgedampft, und wenn er Syrupskonſiſtenz erlangt hat, vertheilt man ihn in Schüſſeln, in denen er ungefähr ſechs Wochen ſtehen bleibt, während welcher Zeit er kryſtalliſirt. Das Salz von der erſten Kryſtalliſation wird durch Umkryſtalliſiren gereinigt.

Auf dem Schwarzwald in Würtemberg, wo man große Quantitäten dieſes Salzes gewinnt, zerſtößt man die Pflanze in großen Trögen, welche aus Dielen mit eiſernen Reifen zuſammen gefügt ſind. Eine feſt verſchloſſene Thüre iſt an der Seite deſſelben angebracht. Die Stempel ſind auch von Holz und beſtehen aus zwei Stücken, einem vertikalen und einem faſt horizontal liegenden; durch ein Waſſerrad werden ſie in Bewegung geſetzt. Die Thüre iſt beſtimmt, den Saft herauszulaſſen, wenn die Pflanze hinreichend zerſtoßen iſt. Die Treſter werden nachher ausgepreßt, mit etwas Waſſer gemengt, und aufs Neue wieder in den Trog gethan und geſtoßen. Nach dem zweiten Stoßen nimmt man dieſelbe Operation damit vor. Man gießt nun alle Flüſſigkeit in einen Bottich zuſammen und rührt ungefähr 10 Kilogr. weißen Thon auf 1200 Liter Saft hinein; hierauf läßt man die Maſſe 24 Stunden lang ruhig ſtehen, dekantirt dann und filtrirt den Bodenſatz. Die klare Flüſſigkeit wird hierauf eingedampft, bis ein Salzhäutchen erſcheint und in Schüſſeln der Kryſtalliſation überlaſſen.

Das doppelt oxalſaure Kali iſt zuſammengeſetzt aus:

2 At. Sauerkleeſäure	= 906,08	oder	60,57	100
1 At. Kali . . .	= 589,91		39,43	
waſſerfreies Kalibioxalat	=1495,99		86,92	100
4 At. Waſſer . . .	= 225,00		13,08	
kryſtalliſirtes Kalibioxalat	=1720,99			

Vierfach ſauerkleeſaures Kali oder **Kaliquadrioxalat.** Dieſes Salz, welches weniger auflöslich iſt als das vorige, hat ſechsmal mehr Sauerſtoff im Waſſer als in der Baſis.

Man wendet das Sauerkleeſalz gleich einer ſchwachen Säure auch zum Blankbeitzen der Metalle an, und ſchafft damit Dinten- und Roſtflecken aus Zeugen; dabei bildet ſich dann oxalſaures im Waſſer lösliches Eiſenoxyd. Da das oxalſaure Eiſenoxydul ſich leichter als das Oxydſalz bildet, ſo erreicht man dieſen Zweck leichter, wenn man die Auflöſung des Sauerkleeſalzes, ehe man die fleckige Wäſche hineinbringt, mit Zinn kochen läßt. Das ſich bildende oxalſaure Zinn, welches wie die Zinnoxydulſalze reduzirend wirkt, bringt das Eiſenoxyd auf das Minimum der Oxydation zurück.

Durch Sättigung des Säureüberſchuſſes im zweifach oxalſauren Kali, mittelſt einer andern Baſis, laſſen ſich Doppelſalze erzeugen, welche gewöhnlich im Waſſer auflöslich ſind.

Sauerkleeſaures Natron. Das Neutralſalz ſchmeckt wenig, iſt im Waſſer nicht ſonderlich auflöslich und kryſtalliſirt verworren. Ein geringer Kaliüberſchuß vermehrt ſeine Löslichkeit. Man kennt bis jetzt nur ein Bioxalat, aber noch kein Quadrioxalat des Natrons.

Sauerkleeſaures Kali-Natron. Die Kryſtalle dieſes Salzes gleichen dem äußern Anſehen nach dem Alaun und wittern an der Luft aus.

2983. **Sauerkleeſaurer Baryt.** Das neutrale Barytſalz iſt faſt ganz unlöslich. Es wird hydratiſch gefällt, löſt ſich in einem Säureüberſchuß auf und bildet dann ein kryſtalliſirbares ſaures Salz, welches mehr Auflöslichkeit beſitzt, aber in kochendem Waſſer ſich wieder in neutrales und ein noch ſaureres Salz zerſetzt, wovon das erſtere niederfällt, während das zweite aufgelöſt bleibt.

Sauerkleeſaurer Strontian. Dieſes Salz iſt geſchmacklos und pulverig. Zu ſeiner Auflöſung bedarf es ungefähr 2000 Th. Waſſer; ein Säureüberſchuß aber vermehrt ſeine Löslichkeit.

Sauerkleeſaurer Kalk. Er iſt gänzlich unlöslich und wird häufig bei Analyſen erhalten. Aus ſauren Auflöſungen fällt er nur langſam nieder. Die Salpeterſäure,

Salzſäure, und Oxalſäure löſen kleine Mengen davon auf; zuweilen befindet es ſich in einem ſo fein zertheilten Zuſtand, daß man zu den Filtern ſehr dichtes Papier anwenden muß, ja ſelbſt zuweilen doppelte Filter. Dieſe Erſcheinung zeigt ſich beſonders dann, wenn es aus einer ſauren Auflöſung niedergefallen iſt. Es fällt der oxalſaure Kalk ſtets als Hydrat nieder, und das Waſſer enthält dann ebenſo viel Sauerſtoff als der Kalk. Durch gelinde Erhitzung läßt es ſich daraus wieder entfernen; erhitzt man es aber ſtark, ſo erzeugen ſich brenzliche Stoffe und man erhält die bereits oben erwähnten Produkte. Es beſteht dieſes Salz aus:

1 At. Sauerkleeſäure	=	453,04	oder	55,99	100
1 At. Kalk . . .	=	356,02		44,01	
waſſerfreier oxalſaurer Kalk	=	809,06		87,79	100
2 At. Waſſer . . .	=	112,48		12,21	
Oxalſaurer Kalk bei 100° getrocknet		921,56			

2984. Sauerkleeſaure Magneſia. Sie iſt im Waſſer faſt ganz unlöslich. Gießt man übrigens oxalſaures Ammoniak in eine ſehr verdünnte Auflöſung eines Magneſiaſalzes, ſo entſteht kein Niederſchlag. Es erzeugt ſich dann ein Doppelſalz aus oxalſaurer Magneſia und Ammoniak, welches einen gewiſſen Grad von Löslichkeit beſitzt, und welches ſelbſt aus konzentrirten Flüſſigkeiten ſich erſt nach geraumer Zeit niederſchlägt, wenn man das Gemenge von oxalſaurem Ammoniak und Magneſiaſalz nicht bis zum Sieden erhitzt. Will man reine oxalſaure Magneſia bereiten, ſo muß man Magneſia mit Sauerkleeſäure digeriren, oder ein Magneſiaſalz durch oxalſaures Kali zerſetzen.

Sauerkleeſaure Thonerde. Das Neutralſalz iſt unlöslich; mit Säureüberſchuß iſt es aber dergeſtalt leicht löslich, daß es zerfließt.

Sauerkleeſaure Thonerde—Kali. Es iſt leicht auflöslich, kryſtalliſirt nicht, iſt aber auch nicht zerfließlich; man erzeugt es, indem man ſauerkleeſaures Kali durch Thonerdehydrat ſättigt.

Sauerkleeſaure Beryllerde iſt leicht löslich und nicht kryſtalliſirbar, und zeichnet ſich durch einen noch ſüßern Geſchmack vor den übrigen Salzen derſelben Baſis aus.

2985. *Sauerkleeſaures Mangan.* Das Oxydſalz iſt nicht ſehr beſtändig, und ſelbſt bei gewöhnlicher Temperatur zerſetzt es ſich unter Kohlenſäureentbindung. Dieſes Salz beſitzt die Eigenſchaft, die Löslichkeit des an ſich im Waſſer ſehr wenig löslichen, oxalſauren Manganoxyduls bedeutend zu vermehren. Ein gleiches Verhalten zeigt ſich bei den oxalſauren Eiſenſalzen.

Sauerkleeſaures Eiſen. Sowohl das Oxydul als das Oxyd geben neutrale und ſaure oxalſaure Salze. Gewöhnlich erhält man die neutralen Oxalate dieſer Baſen als wenig lösliche Pulver. Mit einem Säureüberſchuß kryſtalliſirt das Oxydſalz in Säulen. Daß das baſiſch-oxalſaure Eiſenoxyd als Mineral gefunden wird, wurde bereits oben erwähnt.

Sauerkleeſaures Zink. Es iſt im Waſſer unlöslich, ebenſo wie im Ammoniak, weshalb es leicht von vielen andern oxalſauren Salzen getrennt werden kann.

Sauerkleeſaures Kobalt und Nickel. Beide Salze ſind im Waſſer unlöslich und ebenſo in überſchüſſiger Oxalſäure. Das Waſſer, welches ſie noch zurückhalten, enthält zweimal ſo viel Sauerſtoff als die Baſis. Durch Glühen werden ihre Oxyde reduzirt. Sie ſind im Ammoniak löslich, und wenn ein Gemenge von den Auflöſungen beider Salze in dieſem Alkali der Luft ausgeſetzt wird, ſo fällt das oxalſaure Nickel zuerſt daraus nieder und zwar in dem Maaße, als das Ammoniak ſich verflüchtigt. Das oxalſaure Kobalt präzipitirt ſich erſt ſpäter. Dieſe Eigenſchaften werden bei der Analyſe benützt (§. 1931.) Das oxalſaure Kobalt löſt ſich leichter im kohlenſauren als im Aetzammoniak auf.

2986. *Sauerkleeſaures Kupfer.* Das einfache Salz iſt hellblau im Waſſer unlöslich, dagegen auflöslich in Sauerkleeſäure. Es bildet mit mehrern Oxalaten Doppelſalze.

Sauerkleeſaures Kupfer — Kali. Beide Oxalate verbinden ſich zu gleichen Antheilen, aber das Waſſer wird in zwei verſchiedenen Verhältniſſen davon aufgenommen, wodurch auch zwei verſchiedene Kryſtallformen deſſelben möglich ſind. Enthält das Salz auf ein Atom oxalſau-

res Kupfer und ebenſo viel oxalſaures Kali 8 Atome Waſſer, ſo kryſtalliſirt es in prismatiſchen Nadeln und efflorescirt an der Luft, indem es die Hälfte ſeines Waſſergehaltes verliert. Kryſtalliſirt es dagegen mit demſelben Waſſergehalt, den das efflorescirte Salz hat, ſo erſcheint es in dicken Tafeln.

Sauerkleeſaures Kupfer-Ammoniak. Dieſe Körper können ſich in dreierlei Verhältniſſen mit einander vereinigen. Das neutrale Salz beſteht aus:

1 At. Ammoniak	=	214,52	oder	10,9
1 At. Kupferoxyd	=	495,70		25,6
2 At. Oxalſäure	=	906,08		46,2
6 At. Waſſer	=	337,50		17,3
		1953,80		100,0

Dieſes Doppelſalz entſteht, wenn man ſauerkleeſaures Kupfer mit einer Auflöſung von oxalſaurem Ammoniak digerirt, und die Flüſſigkeit nachher abdampfen läßt. Die kleinen Kryſtalle, welche man erhält, löſen ſich nicht in reinem Waſſer auf, ſondern werden dadurch etwas verändert und detoniren in der Hitze.

Dasjenige Salz, welches man bereitet, indem man eine Auflöſung von oxalſaurem Kupfer in Aetzammoniak der Luft ausſetzt, beſteht aus:

1 At. Ammoniak . .	214,52	oder	16,7
1 At. Kupferoxyd . .	495,70		39,2
1 At. Sauerkleeſäure	453,04		35,3
1 At. Waſſer . . .	56,25		8,8
	2119,51		100,0

Endlich, wenn man einen Ueberſchuß von oxalſaurem Kupfer in Ammoniak digerirt, ſo bildet ſich ein baſiſches waſſerfreies Doppelſalz, welches ſich an der Luft nicht verändert und das enthält

1 At. Ammoniak . .	214,52	oder	10,1
2 At. Kupferoxyd . .	991,40		46,9
2 At. Sauerkleeſäure	909,08		43,0
	2112,00		100,0

Sauerkleeſaures Blei. Dieſes Salz iſt im Waſſer unlöslich und wird im waſſerfreien Zuſtand gefällt. Es iſt etwas in Sauerkleeſäure auflöslich. Erhitzt man es in verſchloſſenen Gefäßen, ſo wird das Oxyd theilweiſe reduzirt, wenigſtens wenn man nicht zu gelinde feuert. Im letztern Fall erhält man reines Bleiunteroxyd *). In freier Luft erhitzt, hinterläßt es immer einen Rückſtand von Bleioxyd. Es beſteht dieſes Salz aus

1 At. Sauerkleeſäure	453,04	oder	24,51
1 At. Bleioxyd . .	1394,60		75,49
	1847,64		100,00

Sauerkleeſaures Queckſilber. Es löſt ſich kaum merklich im Waſſer auf. Ein leichter Stoß reicht ſchon hin, es unter ſchwacher Exploſion zu zerſetzen.

2987. Sauerkleeſaures Ammoniak. Dieſes Salz wird gewöhnlich bereitet, indem man Ammoniak durch Sauerkleeſäure ſättigt, und das Produkt kryſtalliſiren läßt. Es iſt farblos und kryſtalliſirt in langen Prismen, die durch zwei Endflächen zugeſchärft ſind. Sein Geſchmack iſt ſtechend, ſalmiakähnlich, und im warmen Waſſer iſt es weit löslicher als im kalten.

Wird es in der Hitze zerſetzt, ſo liefert es beſondere Produkte, welche weiter unten näher betrachtet werden. Im Sonnenlichte reagirt dies aufgelöſte Salz auf eine Aetzſublimatauflöſung und zwar ſo, daß letzterer in Queckſilberchlorür reduzirt wird. Es bildet ſich ſalzſaures Ammoniak und Kohlenſäure geht weg. Das oxalſaure Ammoniak enthält

1 At. Sauerkleeſäure	453,04	oder	58,0
1 At. Ammoniak . .	214,52		27,5
2 At. Waſſer . . .	112,50		14,5
trocknes oxalſaures Ammoniak	780,06		100,0

*) Dulong hatte zuerſt auf die Bildung eines Bleiunteroxydes unter dieſen Umſtänden aufmerkſam gemacht, was ſpäter auch von Bouſſingault beſtätigt wurde. Der letztere Chemiker behauptet, daß dieſes Unteroxyd gerade die Hälfte Sauerſtoff weniger, als das Maſſikot enthielte.

1 At. Sauerkleeſäure	453,04	oder	50,7
1 At. Ammoniak . .	214,52		24,0
1 At. Waſſer . . .	225,00		25,3
kryſtalliſ. oxalſ. Ammoniak . .	892,56		100,0

Doppeltſauerkleeſaures Ammoniak. Es entſteht dieſes Salz, wenn dem vorigen noch Sauerkleeſäure oder auch irgend eine andere Säure, wie z. B. Schwefelſäure, Salpeterſäure, Salzſäure ꝛc. zugeſetzt wird; es iſt kryſtalliſirbar, aber minder löslich als das vorige. Es enthält:

2 At. Sauerkleeſäure	906,08	57,6
1 At. Ammoniak . .	214,52	13,6
8 At. Waſſer . . .	450,00	28,8
	1570,60	100,0

Oxamid.

2988. Das Oxamid iſt eine eigenthümliche Subſtanz, welche ſich bildet, wenn man das Oxalſaure Ammoniak deſtillirt. Man nimmt, um es zubereiten, 200 bis 300 Grm. dieſes Salzes und bringt es in eine Retorte, welche man mit einem Vorſtoß und tubulirter Vorlage verſieht, in welche man eine Röhre einſetzt, mittelſt der man die Gaſe unter Queckſilber auffangen kann, wenn man ſie unterſuchen will. Die Retorte wird nun allmählig erhitzt; das oxalſaure Salz wird undurchſichtig und entbindet bald Waſſer und Ammoniak. Hierauf blähen ſich die an den Wänden der Retorte liegenden Theile auf, kochen und verſchwinden ſchnell. Die Zerſetzung ſchreitet nun von Schicht zu Schicht weiter fort und zuletzt bleibt nur ein unbedeutender kohliger Rückſtand.

Iſt die Deſtillation beendigt, ſo findet man in der Vorlage Waſſer, welches viel kohlenſaures Ammoniak und eine flockige graulich weiße Subſtanz aufgeſchlämmt enthält. Der Retortenhals iſt mit Kryſtallen von kohlenſaurem Ammoniak überzogen, und enthält außerdem noch die oben genannte graulich weiße Subſtanz in reichlicher Menge ab-

gelagert. Man vereinigt nun den vom Retortenhals abgenommenen Sublimat mit der in der Vorlage befindlichen Flüſſigkeit, verdünnt noch mit Waſſer, bringt alles auf ein Filter, und wäſcht mit vielem Waſſer den darauf bleibenden Körper aus; dieſer erſcheint dann als ein weißes, im kalten Waſſer unlösliches Pulver und iſt das Oxamid.

Während der Deſtillation entbinden ſich verſchiedene Gaſe, nämlich Kohlenſäure, Ammoniak, Kohlenoxydgas und Cyan. Operirt man mit der oben angegebenen Menge, ſo erhält man kaum mehr als 8 bis 10 Grm. Oxamid.

Das reine Oxamid iſt weiß, pulverig oder körnig, und hat weder Geſchmack noch Geruch. Es reagirt weder auf Curcuma noch auf Lakmus. Erhitzt man es in einer offenen Röhre, ſo verflüchtigt es ſich und kryſtalliſirt wieder verworren an den kalten Theilen der Röhre. Wird es in einer Retorte erhitzt, ſo ſchmilzt es und kocht überall, wo es die Retortenwände unmittelbar berührt, und zerſetzt ſich nun zum Theil, indem es Cyan liefert, während ein Theil ſich ſublimirt. Eine braune, voluminöſe und leichte Kohle bleibt als Rückſtand.

Das kalte Waſſer löſt faſt nichts vom Oxamid auf, dagegen löſt es ſich etwas im kochenden Waſſer, woraus es ſich aber wieder beim Erkalten in kryſtalliniſchen Flocken abſcheidet. Der Alkohol nimmt gar nichts davon auf. Das Oxamid enthält

C^4	=	153,04	27,6
H^4	=	25,00	4,5
Az^2	=	177,02	31,8
O^2	=	200,00	36,1
		555,06	100,0

Es ergiebt ſich hieraus, daß es ſich vom oxalſauren Ammoniak nur darin unterſcheidet, daß es zwei Atome Waſſer weniger enthält. Demnach iſt ſeine Entſtehung leicht erklärlich. Das oxalſaure Ammoniak verwandelt ſich nämlich durch Deſtillation in Waſſer und Oxamid. Unter verſchiedenen Umſtänden kann dieſes nun das Waſſer wieder aufnehmen, welches es zur Bildung von Oxalſäure und Ammoniak

bedarf. Mit Säuren oder hydratiſchen Alkalien in der Wärme zuſammengebracht, zeigen ſich ſchon dieſe Erſcheinungen. Kommt es mit Kali oder Natronauflöſung in Berührung, ſo giebt das Oxamid nach und nach ſeinen ganzen Stickſtoffgehalt im Zuſtande von Ammoniak ab und der Rückſtand enthält dann allen Kohlenſtoff als Oxalſäure.

Das Ammoniak wirkt auf gleiche Weiſe. Die verdünnte Schwefelſäure, Salpeterſäure, Salzſäure, ja ſelbſt die Weinſteinſäure, und Oxalſäure verwandeln das Oxamid in Sauerkleeſäure, indem ſie in Ammoniakſalze übergehen. Die Eſſigſäure zeigt gar keine Einwirkung auf das Oxamid.

Die konzentrirte Schwefelſäure liefert, wenn ſie damit gekocht wird, ſchwefelſaures Ammoniak und Kohlenſäure, welche mit einem gleichen Volum Kohlenoxyd gemengt iſt.

Die konzentrirte Salpeterſäure verwandelt es in ſalpeterſaures Ammoniak, indem ſich Kohlenſäure entbindet.

Endlich kann ſogar das Waſſer nach Henry u. Pliſſon bei der Temperatur von 224° dieſe Umwandlung bewirken; allein dieſes Experiment giebt kein zuverläſſiges Reſultat, denn bei dieſer Temperatur löſen ſich ſchon die Beſtandtheile des Glaſes zum Theil auf und können ſonach ſehr leicht die beobachtete Veränderung bewirken.

Das Oxamid reagirt alſo unter dieſen verſchiedenen Umſtänden dergeſtalt, daß es, indem es ein Atom Waſſer zerſetzt, Sauerkleeſäure und Ammoniak liefert. Man hat alſo dann

$$C^4O^2Az^2H^4 + H^2O = C^4O^3Az^2H^6.$$

Es geben ſonach 100 Th. Oxamid ungefähr 82 waſſerfreie Sauerkleeſäure und 38 Ammoniak. Das Oxamid kann demnach als aus Kohlenoxyd und einer eigenthümlichen Verbindung oder aus $C^4O^2 + Az^2H^4$ beſtehend betrachtet werden. Es iſt möglich, daß man erſt ſpäter wird beweiſen können, daß bei dieſen Erſcheinungen das Ammoniak die Rolle einer Waſſerſtoffbaſis ähnlich den Waſſerſtoffſäuren ſpielt. Betrachtet man nämlich die Verbindung Az^2H^4 als

einen dem Cyanogen ähnlichen Körper, ſo laſſen ſich nicht nur alle, das Oxamid betreffenden Thatſachen erklären, ſondern auch viele andere, welche ſpäter erſt in dieſem Bande ſorgfältig unterſucht werden ſollen. Das Oxamid würde dann, von dieſem Geſichtspunkte aus betrachtet, eine den Cyaniden und Chloriden analoge Verbindung ſeyn.

Auf jeden Fall aber iſt das Oxamid ein Beiſpiel von einer Verbindung, an welche ſich noch viele ähnliche Körper anſchließen, und die uns bei Betrachtung vieler ähnlicher Erſcheinungen, welche ſich bei den ſtickſtoffhaltigen Körpern darbieten, als feſter Anhaltspunkt dient. Wenn ſpäter der Oxaläther betrachtet wird, ſo werden wir ſehen, daß dieſer Körper unter Einwirkung des Ammoniaks ſich ganz in Oxamid verwandelt, wodurch ein Mittel gegeben iſt, ſich dieſe Subſtanz ſehr leicht und bequem zu bereiten.

Honigſteinſäure.

Syn. Lat. Acidum melilithicum. Franz. Acide mellitique s. Acide mellique

Klaproth, Beiträge Bd. 3. S. 114. — Vauquelin, Scherers Journal Bd. 5. S. 566. — Wöhler, Poggendorfs Annalen Bd. 7. S. 325. — Liebig und Wöhler, Poggend. A. Bd. 18. S. 161.

2989. Die Honigſteinſäure bildet einen Beſtandtheil eines in regulären Octaedern kryſtalliſirten Minerals, welches man in einigen Braunkohlen Thüringens (Artern) und der Schweiz findet. Es hat eine honiggelbe Farbe, woher auch ſein Name rührt. Die Honigſteinſäure iſt darin mit Thonerde zu einem Salze verbunden.

Um die Säure daraus abzuſcheiden, pulveriſirt man den Honigſtein und behandelt ihn in der Wärme mit kohlenſaurem Ammoniak oder Kali. Es bildet ſich dann ein honigſteinſaures Alkali, während die Kohlenſäure fortgeht, und die Thonerde niederfällt. Aus dem auflöslichen honigſteinſauren Salz erhält man mittelſt Zuſatz von eſſigſaurem Blei das unlösliche honigſteinſaure Blei, welches man in Waſſer

aufſchlämmt und durch einen Strom Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt, der die Honigſteinſäure frei macht.

Dieſe Säure iſt ſehr ſauer, ſchmeckt anfangs ſüßlich und hintennach bitter, iſt leicht löslich ſowohl im Waſſer als im Alkohol und kryſtalliſirt in weißen Nadeln. Sie iſt ſehr beſtändig und wird weder durch Salpeterſäure noch durch konzentrirte Schwefelſäure angegriffen, ſelbſt wenn ſie mit beiden gekocht wird. Durch ſiedenden abſoluten Alkohol aber wird ſie in eine neue Säure umgewandelt.

Sie enthält keinen Waſſerſtoff und beſteht aus:

8 At. Kohlenſtoff	=	306,04	oder	50,48
3 At. Sauerſtoff	=	300,00		49,52
1 At. waſſerfreie Säure		606,04		100,0

Die kryſtalliſirte Säure enthält:

1 At. Honigſteinſänre	=	606,04	oder	84,34
2 At. Waſſer . . .	=	112,48		15,66
1 At. kryſtall. Säure	=	718,52		100,00

2990. Honigſteinſaure Salze. Die Honigſteinſäure braucht zu ihrer Sättigung gerade ſo viel Baſis, daß der Sauerſtoffgehalt derſelben den dritten Theil von der in ihr ſelbſt enthaltenen Sauerſtoffmenge beträgt. Sie bildet weit mehr auflösliche Salze als die Kohlenſäure; es läßt ſich dieß ſchon vorausſehen, denn von zwei ähnlichen Körpern, deren einer ein größeres Atomgewicht als der andere beſitzt, bildet gewöhnlich der erſtere derſelben minder lösliche Verbindungen.

Wird einer konzentrirten Auflöſung von honigſteinſaurem Kali eine Säure zugeſetzt, ſo erhält man einen Niederſchlag von ſaurem honigſteinſaurem Salze, während alle im Waſſer unlöslichen honigſteinſauren Salze ſich durch Zuſatz einer Säure, in der die Baſis jenes Salzes auflöslich iſt, auch wieder auflöſen. Das honigſteinſaure Ammoniak liefert bei der Deſtillation grüne Kryſtalle, welche Mellamid ſeyn können.

Honigſteinſaure Thonerde. Der Honigſtein iſt durchſichtig, weich und ſpröde. Wenn man ihn bis zum Siede-

punkt der Schwefelſäure erhitzt, wird er weiß. Kocht man ihn als feines Pulver mit Waſſer, ſo wird er in Thonerde, die zu Boden fällt und in ein ſehr ſaures Salz zerſetzt, welches ſich auflöſt. Die Säuren, ſo wie Kali und Natron löſen es vollſtändig auf. Es beſteht aus:

3 At. Honigſteinſäure	1818,12	oder	40,52
1 At. Thonerde	643,33		15,34
36 At. Waſſer	2024,64		45,15
	4486,09		100,00

Außerdem findet man auch Spuren von Erdharz darin, welche ihn färben.

Der Niederſchlag, der entſteht, wenn man honigſteinſaures Ammoniak in eine Alaunauflöſung gießt, iſt ein Doppelſalz, welches in 100 Th. 48 Th. Waſſer und 9,5 Th. Thonerde enthält.

Krokonſäure.

2991. Die Krokonſäure iſt wie die beiden vorigen eine Verbindung von Kohlenſtoff und Sauerſtoff. Dieſe Elemente befinden ſich darin in dem folgenden Verhältniß:

10 At. Kohlenſtoff	=	382,60	oder	48,86
4 At. Sauerſtoff	=	400,00		51,14
1 At. waſſerfr. Krokonſäure	=	782,60		100,0

Noch weiß man nicht genau, ob die Kryſtalle der Krokonſäure Waſſer enthalten. Die Umſtände, unter welchen ſie ſich bildet, ihre Bereitung und ihre Haupteigenſchaften ſind, bereits Bd. II. S. 462 in der Note angedeutet worden. Die braune Subſtanz, welche ſich in dem Apparat abſetzt, in welchem man Kalium durch Glühen von kohlenſauren Kali mit Kohle bereitet, iſt krokonſaures Kali, und es erzeugt ſich gröſtentheils, indem das Kohlenoxyd durch das Kalium bei mäßig hoher Temperatur zerſetzt wird. Man muß alſo bei Bereitung des Kaliums, dieſes in der Vorlage ſo ſchnell als möglich zu kondenſiren ſuchen. Das Waſſer verändert die fragliche braune Subſtanz, was ſchon an der Farbenänderung zu erkennen iſt, und vielleicht erzeugt ſich

das krokonſaure Kali nur unter Einfluß dieſes Waſſers. Wie dem auch ſey, die Auflöſung liefert durch langſames Abdampfen anfangs Kryſtalle von krokonſaurem Kali, dann Kryſtalle von doppeltkohlenſaurem und oxalſaurem Kali. Die Krokonſäure bleibt noch in einer Hitze von 100° unverändert, aber bei höherer Temperatur zerſetzt ſie ſich und hinterläßt einen kohligen Rückſtand. Durch Chlor und Salpeterſäure wird ſie zerſtört, und es bildet ſich dann eine andere Säure, welche noch nicht unterſucht worden iſt.

2992. Krokonſaure Salze. Dieſe ſind gelb oder mehr oder weniger dunkel röthlich-gelb. Das Baryt- und Kalkſalz iſt blaßgelb und beinahe unlöslich. Die Magneſia-, Thonerde-, Manganoxydul-, Zink-, Kobalt-, Nickel- u. Chromſalze geben mit dem krokonſauren Kali keinen Niederſchlag. Das krokonſaure Blei wird durch Schwefelſäure nur unvollkommen zerſetzt. Wird krokonſaures Kali mit einer Auflöſung von ſalpeterſaurem Silber gemengt, ſo erzeugt ſich ein wenig lösliches Doppelſalz von krokonſaurem Silber-Kali.

Krokonſaures Kali. Es iſt im warmen Waſſer löslicher als im kalten; der Alkohol löſt es gar nicht auf. Es kryſtalliſirt in orangefarbigen Nadeln, und ſchon ein Minimum deſſelben vermag große Quantitäten Waſſers zu färben. Im Allgemeinen ſind die krokonſauren Salze ſchön gefärbt, und einige derſelben können vielleicht in Zukunft noch als Farben angewendet werden. Das krokonſaure Kali ſchmeckt ſcharf wie eine Säure, ſelbſt wenn es alkaliſch reagirt; durch Schwefelſäure wird es zerſetzt und die Salpeterſäure und das Chlor zerſtören es. In gelinder Wärme verwittert es. Bei höhern Hitzgraden, wenn dieſelben die Rothglut noch nicht erreichen, verwandelt ſich das Kaliſalz in kohlenſaures Kali, Kohlenſäure und Kohlenoxyd unter Erglühen der Maſſe. Das neutrale verwitterte Salz beſteht aus 1 Atom Krokonſäure und 1 At. Kali, oder enthält in 100 Th. 57,09 Th. von erſterer und 42,91 Kali. Das kryſtalliſirte Salz enthält vier Atome Waſſer und in 100 Th. 85,89 waſſerfreies Salz und 14,11 Waſſer.

Ameiſenſäure.

Syn. Lat. Acidum formicicum, Franz. Acide formique.

Marggraf, chem. Schrift. 1761. I, 340. — Afzelius Arvidson und Oehrn, Dissert. de acido formicarum 1777. Auch in Maquers Wörterbuch überſ. von Leonhardi I, 180. — Hermbſtädt, Crells Ann. 1784. II, 209. — Lowitz, ebend. 1793. I, 221. — Fourcroy und Vauquelin, Gilberts Ann. XV. 470. — Gehlen, Schweigg. IV, 1. — Berzelius, Ann. de Ch. et de Ph. IV. 109. u. Schweigg. J. LXII, 364. 373. — Goebel, Schweigg. J. XXXII, 345. u. LXV, 154. — Doebereiner, ebendaſ. XXXII, 344. u. LXIII, 366. — Lecanu, Journ. de Pharm. VIII, 552. — Geiger, Ann. der Pharm. I, 54. — Liebig, ebendaſ. 1832. I, 204. — Pelouze, Journ. de Pharm. 1832. avril. 173. u. Ann. de Ch. et de Ph. XLVIII. 395.

2993. Zuerſt wurde dieſe Säure in den rothen Ameiſen gefunden. Läßt man dieſe Inſekten auf Lackmuspapier umherlaufen, ſo hinterlaſſen ſie eine rothe Spur, welche durch ein Gemenge von Ameiſenſäure und Aepfelſäure hervorgebracht wird. Gewöhnlich gewinnt man dieſe Säure, indem man die Ameiſen mit dem doppelten Gewichte Waſſer deſtillirt; ſie geht dann in die Vorlage über und wird mit kohlenſaurem Kali geſättigt. Das erhaltene ameiſenſaure Kali wird durch verdünnte Schwefelſäure zerſetzt und das Gemenge deſtillirt.

Jetzt hat man jedoch nicht mehr nöthig die Ameiſen zu deſtilliren, wenn man Ameiſenſäure bereiten will, denn Döbereiners ſchöne Beobachtungen lehrten uns ein viel bequemeres Verfahren kennen. Da nämlich die Ameiſenſäure einer der ſauerſtoffreichſten Pflanzenſtoffe iſt, ſo iſt begreiflich, daß durch die Einwirkung des Sauerſtoffs auf vegetabiliſche Subſtanzen, dieſe Säuren unter günſtigen Umſtänden wird erzeugt werden können. Dieß iſt auch wirklich der Fall, denn wenn Sauerſtoff im Momente ſeiner Entwicklung aus Ueberoxyden oder aus Metallſäuren, die man gewöhnlich mittelſt Schwefelſäure bewirkt, mit Zitronenſäure, Weinſteinſäure, Zucker, Holzfaſer, Stärkmehl, verdünntem Weingeiſt, und vielen andern organiſchen, beſonders löslichen vegetabiliſchen Körpern in Berührung kommt, ſo verwandeln ſich

dieſe in Ameiſenſäure. Das Gemenge von Schwefelſäure und Ueberoxyd darf nicht zu ſehr vorwalten, weil ſonſt die Ameiſenſäure ſelbſt verbrennen würde.

Wir haben bereits oben bemerkt, daß ſchon durch einfache Deſtillation der Oxalſäure ſich Ameiſenſäure erzeugt. Weiter unten wird gezeigt werden, daß das Chloral mit Kali- oder Natronauflöſung, ameiſenſaure Salze dieſer Baſen liefert.

Auch die Blauſäure kann mit Hilfe des Waſſers, vermöge einer andern Art von Reaction, Ameiſenſäure bilden. Wenn eine ſtarke Säure auf 4 Atome Blauſäure und 6 Atome Waſſer einwirkt, ſo erzeugen ſich 4 Atome Ammoniak, welche ſich mit jener Säure verbinden, und außerdem noch ein Atom waſſerfreie Ameiſenſäure. Durch eine ähnliche Reaction verwandelt ſich eine konzentrirte Auflöſung von Cyankalium durch Kochen in ameiſenſaures Kali und Ammoniak.

Gewöhnlich bereitet man die Ameiſenſäure mittelſt Manganüberoxyd und Weinſteinſäure. Auf 2 Theile dieſer Säure wendet man 5 Theile Braunſtein und eben ſo viel Schwefelſäure an, welche man mit der zwei- bis dreifachen Menge Waſſers verdünnt. Das Gemenge wird gelinde in einer großen Retorte erhitzt. Es entbindet ſich dann viel Kohlenſäure, und ſobald die Gasentbindung etwas nachgelaſſen hat, deſtillirt die Säure über. In der Vorlage findet man dann ein Gemenge von Waſſer und Ameiſenſäure, welche letztere man vom erſtern ſcheidet, indem man ſie in ein ameiſenſaures Salz verwandelt, dieſes trocknet und mit Schwefelſäure deſtillirt. Die Ameiſenſäure läßt ſich leicht entwäſſern, wenn man ſie mit Schwefelſäure unter den Rezipienten der Luftpumpe bringt.

Die aus Stärke oder Gummi bereitete Ameiſenſäure beſitzt einen widrigen Geruch, der von einer eigenthümlichen öligen Subſtanz herrührt. Man entfernt dieſe leicht dadurch, indem man die Säure mit Kalk ſättigt, das Salz dann kochen läßt, und es nachher durch eine Säure zerſetzt.

Döbereiner empfiehlt folgende Methode als die wohlfeilſte. Man löſt 1 Th. Zucker in 2 Th. Waſſer auf, bringt dann die Flüſſigkeit mit 3 Th. Manganüberoxyd in

eine tubulirte Retorte und erwärmt bis 60°. Hierauf gießt man durch den Tubulus unter mäßigem Umſchütteln allmählig 3 Th. Schwefelſäure, die zuvor mit eben ſo viel Waſſer verdünnt worden. Sobald das erſte Drittel Schwefelſäure zugegeben worden, entſteht ein lebhaftes Aufbrauſen durch die ſich entwickelnde Kohlenſäure, weshalb man auch das Gefäß fünfzehenmal größer nehmen muß, als das Volum des Gemenges es erforderte. Um jeden Verluſt an Ameiſenſäure zu vermeiden, ſchließt man den Tubulus und wartet nun ab, bis das Aufbrauſen aufgehört hat; hierauf giebt man den Reſt Schwefelſäure hinzu und diſtillirt dann alles faſt bis zur Trockne.

Die erhaltene Flüſſigkeit beſteht aus Ameiſenſäure, einer geiſtigen Subſtanz und aus Waſſer. Der Rückſtand iſt ſchwefelſaures Manganoxydul und Oxalwaſſerſtoffſäure. Ein Pfund Zucker liefert ſo viel Ameiſenſäure, daß fünf bis ſechs Unzen Kreide zu deren Sättigung erforderlich ſind. Deſtillirt man nun die geſättigte Flüſſigkeit, ſo erhält man die geiſtige Flüſſigkeit, welche die Ameiſenſäure begleitet.

Will man reine Ameiſenſäure darſtellen, ſo muß man die Säure durch kohlenſaures Natron ſättigen, dann zur Trockne abdampfen, und ſieben Theile trocknes ameiſenſaures Natron mit zehen Theilen konzentrirter Schwefelſäure und vier Theilen Waſſer deſtilliren. Unter allen Pflanzenſtoffen liefert das Salicin, auf ähnliche Weiſe behandelt, am meiſten Ameiſenſäure.

Die Ameiſenſäure hat einen ſtechendſauren Geruch, gerade wie gereitzte Ameiſen. Wie die Oxalſäure hält ſie noch chemiſch gebundenes Waſſer zurück, welches ihr erſt dann gänzlich entzogen werden kann, wenn ſie mit Baſen vereinigt wird. Im waſſerhaltigen Zuſtand iſt ſie liquid, farblos und ſchmeckt ſtark ſauer; ſie kocht bei einer Temperatur, die den Siedepunkt des Waſſers etwas überſteigt, und erleidet dabei keine Zerſetzung. Nach Gehlen wiegt ſie 1,1168. Das ſalpeterſaure Silber und Queckſilber reduzirt ſie ſchon durch bloßes Kochen, wobei ſich Kohlenſäure entbindet. Die oxydirenden Säuren verwandeln die Ameiſenſäure in Waſ-

ſer und Kohlenſäure. Die Schwefelſäure zerſetzt dieſe Säure unter Entbindung von reinem Kohlenoxydgas, während ſie ſich mit dem freiwerdenden Waſſer verbindet.

Mit einer Aetzſublimatauflöſung erhitzt, reduzirt die Ameiſenſäure dieſen in Queckſilberchlorür, auf welches ſie nicht weiter einwirkt, eben ſo wenig, wie ſie auf das Chlorſilber reagirt. Sie zerſetzt die eſſigſauren Salze, beſonders das eſſigſaure Blei, ſo daß, wenn man einer Auflöſung dieſes Salzes etwas Ameiſenſäure zuſetzt, ſich alsbald Kryſtalle von ameiſenſaurem Blei bilden, die ſich als glänzende Nadeln ſternförmig gruppiren; da ſie im Alkohol nicht auflöslich ſind, ſo können ſie dadurch leicht vom überſchüſſigen eſſigſauren Blei getrennt werden.

Dieſe verſchiedenen Reactionen ſind ſo rein und charakteriſtiſch, daß die Ameiſenſäure unter allen Säuren am leichteſten zu erkennen iſt. Lange wurde die Ameiſenſäure für Eſſigſäure gehalten, welche durch die Beimiſchung von etwas wohlriechendem Oel, eine Veränderung erlitten haben ſollte. Erſt durch die genaue Beſtimmung ihrer ſtöchiometriſchen Zahl, welche beträchtlich kleiner als die der Eſſigſäure iſt, wurde dieſer Irrthum entdeckt. Die Zuſammenſetzung der konzentrirten Ameiſenſäure und der waſſerfreien, die ſich in den trocknen ameiſenſauren Salzen befindet, kann durch die Reſultate ausgemittelt werden, welche die Schwefelſäure bei ihrer Einwirkung auf ſie liefert, ſo wie auch aus ihrer ſtöchiometriſchen Zahl. Man findet dann, daß ſie beſteht aus

4 At. Kohlenſtoff	=	153,04	oder 32,85	100
3 At. Sauerſtoff . .	=	300,00	64,47	
2 At. Waſſerſtoff . .	=	12,48	2,68	
1 At. waſſerfreie Säure	=	465,52	oder 80,54	100
2 At. Waſſer . . .	=	112,48	19,46	
1 At. konzentr. Ameiſenſäure		578,00		

Die folgende Tafel giebt das Verhältniß zwiſchen der Dichtigkeit und dem Säuregehalt der mit Waſſer verdünnten Ameiſenſäure an, wie es Gehlen gefunden.

	Reine Säure in Proz.	Spez. Gew.
Konzentrirte Säure	80	1,1168
	40	1,1060
	20	1,1030

Richter giebt das ſpecif. Gewicht der konzentrirten, ſowohl als der ganz verdünnten Säure höher an, allein die Zahlen, welche zwiſchen innen liegen, ſcheinen genauer zu ſeyn.

2994. Ameiſenſaure Salze oder Formiate. Dieſe Salze ſind alle im Waſſer löslich und zerſetzen ſich im Feuer, indem ſie Produkte liefern, die noch nicht näher unterſucht ſind. Sie reduziren die Silber- und Queckſilberſalze und werden durch Schwefelſäure zerſetzt, indem ſie einen Ameiſengeruch von ſich geben, der von freiwerdender Säure herrührt. Charakteriſtiſch iſt die zerſetzende Wirkung der heißen Schwefelſäure, denn bis jetzt geben nur allein die ameiſenſauren Salze, wenn jene Säure auf ſie einwirkt, reines Kohlenoxydgas.

Die Säure eines neutralen Formiates enthält gerade dreimal ſoviel Sauerſtoff als die darin befindliche Baſismenge. Es giebt auch baſiſche Formiate. In nachfolgender Tafel ſind die bis jetzt analyſirten ameiſenſauren Salze aufgezählt.

	Baſis.	Säure.	Waſſer.
Ameiſenſaures Kali	55,9	44,1	—
— — Natron . . .	45,8	54,2	—
Daſſelbe — kryſtalliſirt	36,3	42,9	20,8
Ameiſenſaurer Baryt . . .	67,4	32,6	—
— — Magneſia . .	35,1	64,9	—
— — Zinkoxyd . .	42,2	38,9	18,9
— — Kadmiumoxyd	53,8	31,1	15,2
— — Bleioxyd . .	75,2	24,8	—
— — Kupferoxyd .	35,4	32,7	31,9

Die ameiſenſauren Salze von Kali, Natron und Thonerde ſind ſehr löslich. Das Bleiſalz bedarf dagegen 36 Th. Waſſer zur Auflöſung. — Das ameiſenſaure Kupfer eignet ſich beſonders gut zur Bereitung der Ameiſenſäure; man zerſetzt es zu dem Ende durch Schwefelſäure. Es kryſtalliſirt

in ſchönen bläulich grünen 6ſeitigen Prismen, welche die $8\frac{1}{2}$fache Menge Waſſers zur Auflöſung erfordern und an der Luft efflorésciren. Erhitzt ſchmelzt es und zerſetzt ſich erſt in ziemlich hoher Temperatur, wobei es einen Rückſtand von metalliſchem Kupfer hinterläßt. — Das ameiſenſaure Silber iſt nicht beſtändig; es läßt ſich durch Auflöſung des Silberoxydes in der Säure darſtellen, wobei man gelinde erwärmt. Man erhält rhomboidale, leicht im Waſſer lösliche Kryſtalle.

Wahrſcheinlich würde das ameiſenſaure Baryt- oder Kaliſalz der Deſtillation unterworfen, ein dem Aceton ähnliches, aus C^2H^2O beſtehendes Produkt geben, während die Baſis als Carbonat zurückbleibt. Es wäre ſehr zu wünſchen, daß man dieſes Produkt näher unterſuchte, denn es würde mit der waſſerhaltigen Eſſigſäure iſomeriſch ſeyn müſſen.

Das ameiſenſaure Ammoniak hat eine ſehr merkwürdige Miſchung. Es enthält nämlich $C^4H^2O^3+Az^2H^6$, welches auch durch Waſſer H^6O^3 und Blauſäure ausgedrückt werden kann. Schon die bloße Deſtillation bei 200° kann auch dieſe Umwandlung bewirken, wie dieß bereits Döbereiner gezeigt hat. Andererſeits weiß man, daß unter Einfluß des Waſſers, der Baſen oder Säuren, die Blauſäure ſich in Ameiſenſäure und Ammoniak verwandelt, wie dieß von Pelouze und Geiger gezeigt worden.

Eſſigſäure.

Syn. Lat. Acidum aceticum. Franz. Acide acetique.

Weſtendorf, Dissert. de opt. acet. conc. etc. Gott. 1772. — Lassone Mém. de l'acad. 1773. p. 60. — Berthollet, Mém. de l'acad. 1783. p. 403. und Crell Ann. 1789. I, 536. — Lowitz Crell Ann. 1790. I, 206. — Adet, Scherer J. II, 170. — Chaptal, Scherer J. II, 102. — Prouſt, Ann. de Chim. XXXII, 26 u. LXI, 111. — Dabit, Scherer J. VIII, 135. — Darracq, ebendaſ. IX., 615. — Trommsdorff, Gehlen allg. J. d. Chem. V, 573. — Derosne, Ann. de Chim. LXIII, 267. — Richter, deſſen Neuere Gegenſt. VI, 5. — Chenevix, Gilbert Ann. XXXII, 156. — Mollerat, Ann.

de Chim. LXVIII, 88. — Berzelius, Poggend. II, 233. — Dumas Bullet philom. 1825 p. 7. — Garot, Journ. de pharm. XII, 453. — Sebille Auger, Bull. d'Angers I, 129. — Liebig Pogg. Ann. XV. 569. — Kühn, Schweigger J. LIX, 371. — Kaſtner, Neues Archiv, I. 258. — Dingler, deſſen polyt. J. XXXIX, 317. — Penot, ebend. XXXVIII, 397. — Pleiſchl, Erdmann J. XIV, Hft 1. Bericht der Société de pharmacie in Paris über die Abhandlungen, welche zur Preisbewerbung in Bezug auf die, die Eſſigſäurebildung betreffende Aufgabe eingeſandt worden ſind; J. de pharm. 1832. 364. und Schw. J. LXV. 279. 301.

2995. Die Eſſigſäure iſt ohne Zweifel unter allen Pflanzenſäuren die intereſſanteſte. Sie iſt in techniſcher Beziehung äußerſt wichtig, die Natur bietet ſie uns ſehr oft dar, und ſie erzeugt ſich am häufigſten bei den verſchiedenen Behandlungen, denen man organiſche Subſtanzen unterwirft.

Waſſerfreie Eſſigſäure iſt bis jetzt noch nicht dargeſtellt worden. Wird ihr alles Waſſer entzogen, das ſie, ohne ſich zu zerſetzen, entlaſſen kann, ſo iſt ſie bis zu 17° über Null ſtarr, und wird nun über dieſem Temperaturgrad flüſſig; bei 120° fängt ſie an zu ſieden. Sie beſitzt einen eigenthümlichen, ſauren, durchdringenden Geruch, der mit viel Luft gemengt, angenehm iſt; der Geſchmack iſt eben ſo und konzentrirte Säure greift die Haut an, und wirkt beinahe eben ſo ätzend, wie konzentrirte Schwefelſäure. Lackmus röthet ſie ſehr ſtark. Sie zieht die Feuchtigkeit aus der Luft und löſt ſich in Waſſer ſo wie in Alkohol in jedem Verhältniß auf. Sie beſitzt die beſondere Eigenſchaft, daß ihr ſpezifiſches Gewicht zunimmt, wenn man ſie mit Waſſer bis zu einer gewiſſen Grenze verdünnt; iſt dieſe aber überſchritten, ſo vermindert ſich ihre Dichtigkeit. Im konzentrirteſten Zuſtand wiegt ſie 1,063 und ihr größtes ſpezifiſches Gewicht iſt 1,079.

Folgende von Mollerat entworfene Tafel ſtellt das ſpezifiſche Gewicht der in verſchiedenen Verhältniſſen mit Waſſer gemengten Eſſigſäure dar:

Dichtigkeit.	Waſſermenge, die mit 110 Th. konzentr. Säure gemiſcht.	Dichtigkeit.	Waſſermenge, die mit 110 Th konzentr. Säure gemiſcht.
1,0630	0,0	1,0742	55,0
1,0742	10,0	1,0728	66,5
1,0770	22,5	1,0658	97,5
1,0791	32,5	1,0637	108,5
1,0763	43,0	1,0630	112,2

Bei Anwendung von Wärme deſtillirt die Eſſigſäure unverändert. In der Rothglut zerſetzt ſich nur ein kleiner Theil derſelben, läßt man aber die Dämpfe durch eine mit glühenden Kohlen gefüllte Röhre ſtreichen, ſo geht die Zerſetzung ſehr leicht. Es bildet ſich dann Kohlenſäure, Waſſer, Kohlenoxyd und Kohlenwaſſerſtoffgas. Die kalte Eſſigſäure läßt ſich nicht entzünden, erhitzt man ſie aber bis zum Sieden, ſo kann der Dampf angezündet werden und brennt dann in Berührung mit der Luft mit blauer Flamme.

Die oxydirenden Säuren greifen ſie nur ſchwierig und zwar unter Beihilfe der Wärme an. Wird kryſtalliſirbare Eſſigſäure in eine mit Chlor gefüllte Flaſche gebracht und bei etwas niedriger Temperatur dem gewöhnlichen Tageslicht ausgeſetzt, ſo reagiren beide nicht merklich auf einander. Setzt man aber die Flaſche den Sonnenſtrahlen aus, ſo bemerkt man, und zwar beſonders im Sommer, eine deutliche Einwirkung. Die Säure, welche ſich allmählig erwärmt, bildet Dämpfe, und aus den beiden mit einander in Berührung gebrachten Körpern entſtehen Produkte, die ihrem Mengenverhältniß nach variiren können. Iſt ein geringer Ueberſchuß von Eſſigſäure vorhanden, ſo bildet ſich viel Salzſäure, Chlorkohlenoxyd, Kohlenſäure, etwas Sauerkleeſäure und ein eigenthümlicher Körper, welcher nebſt der Oxalſäure in rhomboidalen Kryſtallen die Gefäßwände auskleidet. Seiner Miſchung nach nähert er ſich dem waſſerhaltigen Chloral, deſſen Haupteigenſchaften er auch beſitzt.

Die konzentrirte Eſſigſäure kann durch die Metalle der erſten Abtheilung zerſetzt werden. Die verdünnte Säure liefert mit den Metallen der dritten Abtheilung eſſigſaure Salze, indem das Waſſer zerſetzt und ſein Waſſerſtoff frei

wird. Endlich iſt die Mitwirkung der Luft und des Sauerſtoffs nöthig, um durch Eſſigſäure die Oxydation der letztern Abtheilungen zu bewirken. Einige Metalle der vierten Abtheilung gehen leicht in eſſigſaure Salze über, wenn dieſe doppelte Reaction ſtatt findet.

Dieſe Säure bildet ſehr genau beſtimmte Neutralſalze, in welchen die Säure dreimal ſo viel Sauerſtoff enthält, als die Baſis. Die beſondern Oxyde verwandeln ſich zum Theil in Waſſer und Kohlenſäure, und werden auf eine niedrigere Oxydationsſtufe zurückgeführt, auf welcher ſie ſich mit einem Theil der frei gebliebenen Säure verbinden. Mit Schwefelſäure und Manganüberoxyd behandelt, bildet ſie keine Ameiſenſäure.

2996. Die Eſſigſäure löst mehrere vegetabiliſche und animaliſche Subſtanzen auf, wie den Kampher, die Harze, den Faſerſtoff, das Eiweiß. Sie iſt zuſammengeſetzt aus:

8 At. Kohlenſtoff	= 306,08	oder	47,54	100
6 At. Waſſerſtoff	= 37,44		5,82	
3 At. Sauerſtoff	= 300,00		46,64	
1 At. waſſerfr. Eſſigſäure	= 643,52		85,11	100
2 At. Waſſer . . .	= 112,48		14,89	
konzentr. Eſſigſäure	= 756,00			

Die Eſſigſäure von 1,08 ſpez. Gew. iſt zuſammengeſetzt aus:

1 At. waſſerfreier Eſſigſäure	= 643,52	oder	65,59
6 At. Waſſer . .	= 337,44		34,41
	980,96		100,00

Aus verſchiedenen Verſuchen, welche ich zur Beſtimmung der Dichtigkeit des Dampfes der bei 120° kochenden kryſtalliſirten Eſſigſäure gemacht, habe ich ſtets gefunden, daß jene 2,7 bis 2,8 iſt. Es läßt ſich dieß nur auf folgende Weiſe erklären. Im Allgemeinen bildet ein Atom waſſerhaltige Säure vier Volume Dampf, und wenn nun jedes Volum ſich ſelbſt wieder mit einem Volum Waſſerdampf

verbindet, ſo ergiebt ſich daraus die erwähnte Zahl. Man hat alſo:

8 Vol. Kohlenſtoff =	3,3728		
8 Vol. Waſſerſtoff =	0,5504		
4 Vol. Sauerſtoff =	4,4104		
	$\frac{8,336}{4}$	= 2,08	Dampf der waſſerhaltigen Säure.
1 Vol. Waſſer . . .		= 0,62	
		2,70	Dampf der noch mehr waſſerhaltigen Säure.

Es ſcheint alſo, daß während des Kochens die Eſſigſäure einen dem Maximum ihrer Dichtigkeit entſprechenden Zuſtand annimmt, und es handelt ſich alſo hier um die gründliche Erörterung einer Frage. Die Miſchung der konzentrirten Eſſigſäure kann durch gleiche Volume Waſſerſtoff und Kohlenoxyd ausgedrückt werden. Dieß erklärt nun ſehr genügend die große Beſtändigkeit der Eſſigſäure; der Waſſerſtoff und das Kohlenoxyd können nicht auf einander einwirken, wenn ſie frei ſind.

2997. Die Eſſigſäure exiſtirt in dem Safte faſt aller Pflanzen und vielleicht auch in verſchiedenen thieriſchen Flüſſigkeiten, jedoch immer nur in geringer Menge. Sie erzeugt ſich bei verſchiedenen Zerſetzungen organiſcher Stoffe. Die Flüſſigkeiten, welche die geiſtige Gährung durchgemacht haben, werden ſauer in Folge einer andern Art von Gährung, welche den Zutritt der Luft erfordert, wobei ſich dann Eſſigſäure bildet. Der Weineſſig verdankt ſeine Säure der Eſſigſäure. Es iſt dieſelbe auch ein Produkt der Fäulniß vegetabiliſcher und animaliſcher Subſtanzen. Durch die Einwirkung aufgelöſter Alkalien in höherer Temperatur verwandeln ſich einige Pflanzenſäuren in Eſſig- und Oxalſäure. Endlich bildet ſich faſt immer Eſſigſäure, wenn organiſche Subſtanzen der trocknen Deſtillation unterworfen werden. Durch dieſes Mittel und durch die Gährung geiſtiger Flüſſigkeiten wird alle Eſſigſäure erzeugt, welche man ſowohl zu techniſchen Zwecken als in der Hauswirthſchaft verbraucht.

Soll die Eſſigſäure von den ihr ſtets beigemengten fremdartigen Stoffen gereinigt werden, ſo muß man ſie gewöhnlich mit einer Baſis verbinden, und das gereinigte Salz dann wieder zerſetzen. Uebrigens kann man ſich auch ſchon durch einfache Deſtillation des Weineſſigs ſchwache Eſſigſäure verſchaffen. Man muß die Operation abbrechen, ſobald der Rückſtand die Conſiſtenz der Weinhefe angenommen hat. Verbindet man die Kondenſatoren mehrerer Gefäße mit einander, in welchen die Dämpfe bei der Temperatur von 100°, 50° u. 15° verdichtet werden, ſo erhält man Eſſigſäure von verſchiedenen Konzentrationsgraden. Der diſtillirte Eſſig enthält immer noch organiſche Subſtanzen und häufig ſogar Ammoniak.

Der Radikaleſſig, oder die Eſſigſäure, welche man durch Deſtillation des eſſigſauren Kupfers bereitet, iſt noch konzentrirter und reiner. Er enthält aber demungeachtet noch Waſſer, welches in jenem Salz ſchon exiſtirte und auſſerdem noch Brenzeſſiggeiſt oder Aceton. Man erhielte noch reinere Säure, wenn man eſſigſaures Queckſilberoxydul oder Silber deſtilliren würde, denn dieſe enthalten kein Kryſtalliſationswaſſer und bilden kein Aceton. Auch durch Zerſetzung dieſer Salze oder beſſer noch des eſſigſauren Blei's mittelſt Schwefelwaſſerſtoff erhält man konzentrirte Eſſigſäure. Endlich kann man ſie darſtellen, wenn man ein Gemenge von Schwefelſäure und verwittertem eſſigſauren Blei oder waſſerfreiem eſſigſauren Natron deſtillirt. Wendet man das erſtere Salz an, ſo enthält das Deſtillationsprodukt ſtets ſchwefelichte Säure, welche man entweder mittelſt Bleiüberoxyd oder durch Manganüberoxyd wegſchaffen kann, welche die ſchwefelichte Säure in Schwefelſäure umwandeln, die ſodann ſchwefelſaures Blei oder Mangan bildet.

Zur Konzentration der Eſſigſäure würde man auch die Luftpumpe anwenden können, wenn man ſie im Recipienten mit konzentrirter Schwefelſäure zuſammen brächte. Gewöhnlich benützt man noch die Eigenſchaft der verdünnten Eſſigſäure, ſich durch Gefrieren in zwei Theile zu ſcheiden, von denen der eine flüſſig und weniger ſäurehaltig iſt, während der andere ſtarr geworden und einen ſtärkern Säuregehalt

beſitzt. Dieſer Effekt zeigt ſich beim Gefrieren ſtets dann, wenn der Waſſergehalt nicht zu groß iſt.

Im Großen wird die Eſſigſäure durch zwei ſehr verſchiedene Verfahrungsarten gewonnen. Die eine gründet ſich auf die Zerſetzung, welche das Holz in der Hitze erleidet; die zweite auf die Säuerung, welche die meiſten weingeiſthaltigen Flüſſigkeiten beim Kontact mit der Luft von ſelbſt erleiden, und in Folge deren ſie ſich in Eſſigſäure verwandeln. Berthollet glaubte, der Eſſig unterſcheide ſich etwas von der eigentlichen Eſſigſäure und nannte jenen deshalb eſſige Säure (acide aceteux). Die Säure, welche man durch Deſtillation erhält, nannte man ihrer Entſtehung wegen brenzliche Holzſäure, und ſelbſt jetzt noch, wenn ſie nicht von der ſie begleitenden Theerſubſtanz befreit iſt, nennt man ſie ſo.

Wir haben hier einſtweilen allgemein die jetzt nur ſelten mehr angewendeten Gewinnungsmethoden, oder diejenigen, von welchen erſt ſpäter ausführlich die Rede ſeyn wird, angedeutet, wollen aber nunmehr das Verfahren genau angeben, mittelſt deſſen man jetzt alle konzentrirte Säure bereitet, welche im Handel vorkommt.

2998. Man ſtellt nämlich zuerſt reines eſſigſaures Natron durch mehrmaliges Umkryſtalliſiren dar, und trocknet es dann in einem gußeiſernen Keſſel ein, wobei man darauf achten muß, daß es nicht in Fluß geräth. Man pulveriſirt es hierauf, erhitzt es aufs Neue unter beſtändigem Umrühren mit einem eiſernen Löffel in dem Keſſel und ſchlägt es endlich durch ein Sieb von Roßhaaren. Von dieſem Pulver bringt man nun 3 Kilogr. in eine tubulirte 6—7 Liter haltende Retorte. Dieſe Retorte verſieht man mit einem Vorſtoß und einer Vorlage, welche drei Pinten faßt und ſo angepaßt wird, daß man die Deſtillationsprodukte theilen und die reichhaltigſten Antheile geſondert erhalten kann.

Auch die Schwefelſäure wird vorbereitet, indem man ſie vorher kochen läßt, um die zuweilen in der käuflichen Säure vorkommende ſalpetrige Säure oder das noch vor-

handene Waſſer zu verjagen. Man nimmt nun 9,7 Kil. der alſo zubereiteten und bis auf 50° wieder erkalteten Schwefelſäure. Man gießt dieſe Säure in die Retorte und verſchließt nun die Tubulirung mit einem Glasſtöpſel. Es findet nun eine ziemlich lebhafte Reaction ſtatt, die Maſſe erhitzt ſich, und während nun die Schwefelſäure ſich des Natrons bemächtigt, deſtillirt die freiwerdende Eſſigſäure ſchon zum Theil über. Sobald ein Achtel der Säure übergegangen iſt, würde die Deſtillation aufhören, wenn man die Retorte nicht erhitzte. Anfangs feuert man nur ſehr gelinde und regulirt die Hitze ſo, daß das gewaltſame Stoßen der kochenden Flüſſigkeit vermieden wird. Ungeachtet dieſer Vorſichtsmaaßregeln geht immer etwas Schwefelſäure über und ſogar etwas ſchwefelſaures Salz wird zuweilen mit hinübergeriſſen. Die Operation iſt beendigt ſobald die ganze Maſſe vollkommen fließt. Man nimmt nun die Retorte vom Feuer, erhitzt den Hals ſtark, und leert das ſaure ſchwefelſaure Natron in eine trockne erwärmte Schüſſel.

Die erſten Deſtillationsprodukte ſind die ſchwächſten. Da faſt immer etwas Schwefelſäure und ſchwefelſaures Natron übergeht, ſo muß man das Deſtillat über etwas waſſerfreies eſſigſaures Natron rectifiziren. Man theilt die Produkte dieſer zweiten Deſtillation wieder ſorgfältig, und erhält gewöhnlich zwei Kilogrammen rektifizirte Säure. Die angewandte Menge kohlenſauren Natrons hätte eigentlich nur 1,860 konzentrirte Säure geben ſollen, was beweiſt, daß die Säure 0,140 oder ſelbſt noch mehr Waſſer aufgenommen hat, da ohne Zweifel bei den beiden Deſtillationen auch Verluſt ſtatt gefunden hat. Im Durchſchnitt enthält die Säure auch 20 Prozent Waſſer.

Will man die konzentrirteſte Eſſigſäure darſtellen, ſo muß das erſte Drittel des Rektifikationsproduktes beſonders aufgefangen werden, denn es iſt der ſchwächſte Antheil; das Uebrige iſt konzentrirter und von ziemlich gleicher Stärke, ſo daß, wenn man es gefrieren und nachher ſorgfältig abtropfen läßt, es ein faſt ganz reines Produkt liefert. Wenn man dieſes aufs Neue ſchmelzt, wieder gefrieren und abtropfen

läßt, ſo erhält man die konzentrirteſte Säure. Uebrigens laſſen ſich die charakteriſtiſchen Kennzeichen derſelben nicht leicht angeben, weil ſie oft ziemlich variiren. Ich habe niemals Säure erhalten, deren Schmelzpunkt über 17° und deren Siedepunkt über 120° oder 120½° geweſen wäre. Gewöhnlich nimmt man dieſe beiden Punkte noch niedriger an. Sebille Auger giebt 22° und 119° an.

Unter den Eigenſchaften der Eſſigſäure müſſen wir hier vorzüglich einer erwähnen, weil ſie von beſonderer Wichtigkeit bei der Bereitung des Holzeſſigs im Großen iſt. Die Eſſigſäure, welche noch mehr als 20 Proz. Kryſtalliſationswaſſer enthält, tritt dem waſſerfreien ſchwefelſauren Natron Waſſer ab, welches, da es unlöslich in der Eſſigſäure iſt, dann in ſeiner gewöhnlichen Form kryſtalliſirt. Diejenige Eſſigſäure aber, welche weniger als 20 Proz. Waſſer enthält, entzieht im Gegentheil dem kryſtalliſirten Glauberſalz Waſſer und verwandelt es in waſſerfreies Sulphat.

2999. Da einige Chemiker bei der Deſtillation eſſigſaurer Salze Ammoniakbildung wahrgenommen hatten, ſo ſchloß man früher, daß die Eſſigſäure Stickſtoff enthalten müſſe. Thatſache iſt aber, daß die reinen eſſigſauren Salze kein Ammoniak geben, nnd daß die reine Eſſigſäure keinen Stickſtoff enthält, wovon man ſich leicht durch Verſuche überzeugen kann. So verhält es ſich aber nicht mit unreinen eſſigſauren Salzen oder unreiner Eſſigſäure. Da dieſe ſtets aus weingeiſthaltigen Flüſſigkeiten erzeugt wird, ſo finden ſich auch ſtets ſtickſtoffhaltige Subſtanzen darin, entweder weil dieſe, wenn ſie im Wein enthalten waren, ſich wieder im Eſſig vorfinden, und bei der Deſtillation übergehen, oder weil aus dieſen Subſtanzen, in Folge einer durch die Säure ſelbſt hervorgebrachten Veränderung, ſich eſſigſaures Ammoniak erzeugt haben kann; endlich noch, weil der Alkohol, der viel Waſſerſtoff verlieren muß, um ſich in Eſſigſäure zu verwandeln, wirklich etwas von ſeinem Waſſerſtoff an den Stickſtoff der Luft abgeben und damit Ammoniak bilden kann. Das flüſſige Produkt, welches man bei der Deſtillation des Holzes bekommt, enthält auch viel Ammoniak, das bei nochmaliger Deſtillation mit übergeht und in den er-

ſten Produkten ſich konzentrirt. Sonach iſt es nicht auffallend, wenn gewiſſe eſſigſaure Salze bei der Deſtillation Ammoniak liefern, welches man in den flüchtigen Produkten findet, und eben ſo Spuren von Cyanverbindungen, welche im Rückſtande verbleiben. Uebrigens iſt es als gewiß anzunehmen, daß diejenigen eſſigſauren Salze, welche aus einer ſorgfältig rektifizirten Säure dargeſtellt worden, kein ſtickſtoffhaltiges Produkt liefern.

Eben ſo wenig kann man die Exiſtenz der von Berthollet erwähnten eſſigen Säuren annehmen. Wäre ſie wirklich vorhanden, ſo würde ſie einen eigenthümlichen Geſchmack, bei gleicher Dichtigkeit ein geringeres Sättigungvermögen haben und aus ihren Verbindungen durch Eſſigſäure ausgetrieben werden können. Begreiflich aber iſt es, daß ein mit eſſigſaurem Ammoniak gemengter Eſſig ſich ſo verhalten muß. Der beſondere Geſchmack und das ſchwächere Sättigungsvermögen laſſen ſich leicht aus dieſer Annahme erklären. Ferner wenn dieſer Eſſig durch Kali geſättigt und mit reiner Eſſigſäure deſtillirt wird, ſo muß das flüchtige Produkt eſſigſaures Ammoniak enthalten, und folglich alle Eigenſchaften haben, die man der ſogenannten eſſigen Säure zugeſchrieben hat.

Uebrigens bietet die Eſſigſäure in ihren verſchiedenen Abänderungen Erſcheinungen dar, welche neue Unterſuchungen erheiſchen. Ich habe z. B. die Erfahrung gemacht, daß gewiſſe Varietäten Eſſigſäure das rothe Queckſilberoxyd viel leichter und in viel größerer Menge als andere zu Oxydul reduziren. Ich habe Eſſigſäure gehabt, welche in der Wärme mit rothem Präcipitat in Berührung faſt nur eſſigſaures Queckſilberoxydul gab. Dagegen gaben der Radikaleſſig und die kryſtalliſirte Säure nur Spuren davon, indem ſich faſt nur eſſigſaures Queckſilberoxyd bildete. Weiter unten werde ich bei dem Holzeſſiggeiſt Gelegenheit nehmen, auf dieſe verſchiedenartige Reaction zurückzukommen, die mir mehr von der Gegenwart einer noch unbeſtimmten fremdartigen Subſtanz herzurühren ſcheint, welche ſich in gewiſſen Varietäten der in unſern Laboratorien bereiteten Eſſigſäure vorfindet.

Auſſerdem hatte Pelletier der Vater, ein ſehr genauer Beobachter, Gelegenheit eine Thatſache feſtzuſtellen, welche P. Boullay niemals bei ſeinen, in meinem Laboratorien ausgeführten Verſuchen wieder beobachten konnte, obſchon er im Großen und mit allen verſchiedenen Säurevarietäten operirte, welche er ſich entweder ſelbſt bereitete oder ſich zu verſchaffen im Stande war.

Als nämlich Pelletier mehrere Male Weingeiſt über Radikaleſſig deſtillirte, ſo überließ er den ſehr wenig gefärbten Rückſtand der freiwilligen Verdunſtung. Er erhielt ſo vierſeitige prismatiſche Kryſtalle mit aufgeſetzten vierſeitigen Pyramiden; einige davon waren vierſeitige rechtwinkelige oder auch rhomboidale Tafeln. Dieſes Produkt beſaß einen eigenthümlichen ſauren Geſchmack, röthete Lackmus, blähte ſich beim Erhitzen auf, und brannte wie eine vegetabiliſche Subſtanz, indem ſie eine ſchwammige, leichte voluminöſe Kohle hinterließ. Mit ätzendem oder kohlenſaurem Kali zuſammengebracht, mit welchem letzteren es aufbrauſt, bildete es ein neutrales, in Nadeln kryſtalliſirbares Salz, welches ſehr leicht löslich war. Mit Ammoniak verhielt es ſich auf gleiche Weiſe, und mit Kalk gab es ein lösliches in ſeidenglänzenden Büſcheln anſchießendes Salz, welches an der Luft verwitterte.

Der von Pelletier angewendete Eſſig gab, wenn er allein abgedunſtet wurde, nie etwas Aehnliches. Man muß nun dieſes Produkt wieder darzuſtellen ſuchen, und dann wird ſich leicht ermitteln laſſen, ob deſſen Erzeugung mehr der Beſchaffenheit der Säure oder der des Alkohols zugeſchrieben werden muß.

Wenn das oben Geſagte jungen Chemikern beweiſt, daß ungeachtet der wichtigen Unterſuchungen, die bereits mit der Eſſigſäure angeſtellt worden, dennoch die Körper genauer ſtudirt werden müſſen, welche deren Eigenſchaften modifiziren, und wenn ich im Stande bin, ſie hierdurch aufzumuntern, dieſen Gegenſtand noch weiter aufzuklären, ſo iſt meine Abſicht erfüllt.

3000. Eſſigſaure Salze oder Acetate. Die neutralen Acetate ſind alle leicht löslich im Waſſer mit Aus-

nahme des eſſigſauren Molybdäns und Wolframs, die darin gänzlich unlöslich und des Silber- und Queckſilberoxydulſalzes, die ſich nur in ſehr kleinen Quantitäten darin auflöſen. Mehrere Acetate ſind zerfließlich. Um die in Salzen enthaltene Eſſigſäure quantitativ zu beſtimmen, muß man ſie mittelſt Schwefelſäure daraus ſcheiden, dann abdeſtilliren, und die in die Vorlage gegangene Säure nach der zu ihrer Sättigung erforderlichen Baſismenge zu ſchätzen ſuchen. Man wendet dazu gewöhnlich kohlenſaures Natron oder auch kohlenſauren Kalk oder Magneſia an, die man nach und nach in die Säure giebt. Hat man dieſelbe mit Kalk geſättigt, ſo füllt man dieſen wieder durch oxalſaures Ammoniak, wäſcht den oxalſauren Kalk wohl aus und glüht ihn, wodurch er in Aetzkalk verwandelt wird. Dieſen verſetzt man wieder mit überſchüſſiger Schwefelſäure, glüht dann aufs Neue und beſtimmt dann den Rückſtand als ſchwefelſauren Kalk.

Die neutralen eſſigſauren Salze enthalten in ihrer Baſis gerade den dritten Theil der in der Säure vorhandenen Sauerſtoffmenge. Man kennt mit Ausnahme des ſauren eſſigſauren Ammoniaks kein anderes ſaures Acetat; dagegen giebt es verſchiedene baſiſche Salze. Die eſſigſauren Salze zerſetzen ſich im Feuer und liefern Produkte, welche nach den Graden der Verwandtſchaft, welche die Säure mit den Baſen vereinigt, ſehr verſchieden ausfallen können. Erhitzt man die Acetate der erſten Abtheilung, ſo iſt zu ihrer gänzlichen Zerſtörung eine hohe Temperatur nöthig; die Säure wird in dieſem Falle gänzlich zerſetzt, und das Alkali bleibt als ein Carbonat zurück, wenn nämlich die Hitze nicht ſo ſtark war, daß auch dieſes ihr nicht mehr widerſtehen konnte. Uebrigens wird, wenn auch oft nur vorübergehend, in dieſem Falle immer ein kohlenſaures Salz gebildet. Auſſer dieſem Rückſtand erhält man Kohlenſäure, Kohlenoxyd und etwas Kohlenwaſſerſtoff, Waſſer und Spuren von einem theerartigen Oel und endlich ein Hauptprodukt, nämlich Aceton, welches man früher Brenzeſſiggeiſt nannte.

Die Eſſigſäure wird unter Mitwirkung der Wärme von den Oxyden der zweiten Abtheilung leicht und faſt unverän-

dert abgeſchieden. Die Acetate der dritten und vierten Abtheilung liefern bei trockner Deſtillation Eſſigſäure und Brenzeſſiggeiſt. Der Rückſtand beſteht aus etwas Kohle, aus dem Metall oder deſſen Oxyd, wenn dieſes ſchwer reduzirbar iſt. So hinterlaſſen z. B. das eſſigſaure Kupfer, Blei und Nickel, nach ihrer Zerſetzung, einen metalliſchen Rückſtand, während das eſſigſaure Eiſenoxydul ein ſchwarzes, das Manganſalz ein braunes und das Zinkſalz ein weißes Oxyd zurück läßt.

Endlich verwandeln ſich die Acetate der zwei letzten Abtheilungen in hoher Temperatur in Metall, Eſſigſäure und Kohlenſäure. Diejenigen eſſigſauren Salze, welche im Feuer in Fluß kommen, kryſtalliſiren beim Erkalten in ſchuppigen Blättchen, an deren eigenthümlicher Struktur und perlmutterartigem Glanze oft das eſſigſaure Salz ſogleich zu erkennen iſt.

Manche verdünnte Auflöſungen von Acetaten erleiden zuweilen eine freiwillige Zerſetzung. Dieſe Erſcheinung zeigt ſich zuweilen bei den Acetaten der erſten Abtheilung; die Baſis geht dann allmählig in ein kohlenſaures Salz über, während ſich die Flüſſigkeit mit grünlichem Schimmel bedeckt. Es verdient dieſe Erſcheinung näher unterſucht zu werden.

Die eſſigſauren Salze werden leicht erkannt aus dem Eſſiggeruch, der ſich aus ihnen entbindet, wenn ſie mit Schwefelſäure behandelt werden, ferner aus den weißen blättrigen und perlmutterglänzenden Niederſchlägen, die ſie mit ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul oder Silbernitrat geben. Außer dieſen Eigenſchaften iſt noch für die Eſſigſäure charakteriſtiſch, daß ſie mit faſt allen Baſen auflösliche Salze giebt, und ſich unverändert verflüchtigen läßt.

3001. Eſſigſaures Kali. Will man dieſes Salz mit einem Male ſogleich weiß erhalten, ſo müſſen die dazu verwendeten Stoffe ganz rein ſeyn. Nimmt man deſtillirten Eſſig und käufliche Pottaſche, ſo muß dieſe ganz weiß ſeyn, und während des Abdampfens muß die Flüſſigkeit ſtets Säureüberſchuß haben. Läßt man dieß unbeachtet, ſo kann auch das Minimum einer organiſchen Subſtanz, welche ſelbſt der deſtillirte Eſſig immer noch enthält, ſich unter Einwirkung

des Kali's ſchwärzen. Es läßt ſich dieſer Uebelſtand übrigens leicht wieder durch Anwendung von thieriſcher Kohle beſeitigen. Wird die Auflöſung von eſſigſaurem Kali bis zur Honigdicke konzentrirt, dann langſam abgeraucht, ſo erhält man blätterige Kryſtalle. Trocknet man das Salz, erhitzt es dann bis zum Schmelzen, und läßt es nun erkalten, ſo erſtarrt es zu einer feinblättrigen Maſſe, der man früher den Namen geblätterte Weinſteinerde (terra foliata tartari) gab. Dieſes Salz zerfließt ſehr leicht an der Luft und iſt nicht nur im Waſſer, ſondern auch im Alkohol löslich. Der Geſchmack iſt ſalzig ſtechend und erwärmend.

Da das eſſigſaure Kali eines der auflöslichſten Salze iſt, die man kennt, ſo führe ich hier Oſanns Angaben über dieſen Gegenſtand an. Die vier Beobachtungen, die er angeſtellt hat, zeigen, daß die Auflöslichkeit einer geraden Linie folgt, und daß die zugehörige Gleichung ſeyn würde $x = 676 + 5t$; d. h. 100 Th. Waſſer, welche 176 Th. dieſes Salzes bei 0° auflöſen, würden bei einer andern Temperatur auflöſen: 176 + 5 multiplicirt durch die Anzahl Grade des hunderttheiligen Thermometers, welche die Temperatur ausdrückt.

	Salz in 100 Th. Nach Verſuchen.	Waſſer aufgelöſt. Berechnet.
bei 0°	—	176
20°	188	186
13,9°	229	245
28,5°	311	318
62°	492	486
100°	—	676

Auf ſolche Weiſe würde die Auflöslichkeit beim Siedepunkt außerordentlich groß ſeyn.

Läßt man einen Strom Chlor in eine wäßrige Auflöſung von eſſigſaurem Kali gehen, ſo wird das Gas ohne Entbindung von Kohlenſäure abſorbirt, und die Flüſſigkeit wirkt dann im hohen Grad entfärbend. Es ſchmeckt dann wie chlorigſaure Salze oder wie oxydirtes Waſſer, ohne jedoch einen weißen Flecken auf der Zunge zu erzeugen, und ohne ſich wie jenes gegen Silberoxyd zu verhalten. Der Luft ausgeſetzt, entbindet es Chlor und verliert ſeine ent-

färbende Kraft. Wird es deſtillirt, ſo giebt es Eſſigſäure, ſehr wenig Chlor und keinen Sauerſtoff.

Die Kohlenſäure zerſetzt das in Weingeiſt aufgelöſte eſſigſaure Kali; es fällt kohlenſaures Kali zu Boden und Eſſigſäure bleibt aufgelöſt, von der ein Theil in Eſſigäther ſich verwandelt.

Erhitzt man eſſigſaures Kali gelinde mit arſenichter Säure, ſo entbindet ſich Kohlenwaſſerſtoffgas, Arſenikwaſſerſtoffgas, Kohlenſäure, wäßriger Brenzeſſiggeiſt, und eine ölige Flüſſigkeit, die mit metalliſchem Arſenik gemengt iſt. Dieſes Oel, welches durch Deſtillation mit Chlorcalcium gereinigt farblos erſcheint, raucht an der Luft ſtark, riecht äußerſt widrig und heißt nach dem Namen des Entdeckers Cadets rauchender Liquor. Weiter unten wird derſelbe näher betrachtet werden.

Das geſchmolzene eſſigſaure Kali iſt waſſerfrei und enthält.

1 At. Eſſigſäure	= 643,52	oder	52,25
1 At. Kali	= 587,91		47,75
	1231,43		100,00

In der Medizin wird dieſes Salz als auflöſendes Mittel angewendet. Es findet ſich in vielen Pflanzen, die bei der Einäſcherung kohlenſaures Kali geben.

Eſſigſaures Natron. Dieſes Salz kryſtalliſirt ſehr leicht, und wenn die Auflöſung etwas Theer enthält, ſo erhält man ſehr große Kryſtalle, kleinere dagegen aus reinen Auflöſungen. Dieſe Kryſtalle wittern in trockner Luft aus. Zur Auflöſung des eſſigſauren Natrons ſind ungefähr drei Theile kaltes und viel weniger warmes Waſſer erforderlich; auch im Alkohol iſt es auflöslich, jedoch viel weniger. Seine Auflöslichkeit im Waſſer wächſt beſonders ſchnell von 30° aufwärts; denn 100 Th. Waſſer löſen bei 6° — 25,6 bei 37° — 41,0 und bei 48° — 58,8 Th. eſſigſaures Natron auf. Es ſchmeckt bitter, etwas ſalzig ſtechend, jedoch nicht widrig. In der Hitze ſchmilzt es anfangs in ſeinem Kryſtallwaſſer, dann geräth es in den feurigen Fluß, und wenn die Temperatur noch höher geſteigert wird, ſo erfolgt Zerſetzung, wo-

bei dann Kohle, kohlenſaures Natron und Brenzeſſiggeiſt ſich erzeugt. Dieſes Salz beſteht aus:

1 At. Eſſigſäure .	= 643,52	oder 62,20	} 100
1 At. Natron . .	= 390,92	37,80	
waſſerfreies eſſigſ. Natron	= 1034,44	60,51	} 100
12 At. Waſſer . .	= 674,88	39,49	
kryſt. eſſigſ. Natron .	= 1709,35		

Das geſchmolzene eſſigſaure Natron nannten die Alten mineraliſche geblätterte Weinſteinerde, im Gegenſatz zur vegetabiliſchen oder dem eſſigſauren Kali. Man wendet das eſſigſaure Natron, wie oben bereits erwähnt worden, zur Bereitung der kryſtalliſirten Eſſigſäure an, und wir werden weiter unten ſehen, daß es in den Holzeſſigfabriken im Großen gewonnen wird, um daraus reinen Holzeſſig darzuſtellen. Das noch nicht gereinigte holzeſſigſaure Natron kann auch zur Bereitung des Natriums benützt werden.

3002. Eſſiſaurer Baryt. Dieſes Salz wird aus Schwefelbarium und Eſſigſäure bereitet. Es ſchmeckt ſcharf ſtechend und löſt ſich faſt in einem gleichen Gewichte kochend heißen Waſſers auf; im kalten Waſſer iſt es weniger löslich. In 100 Th. kaltem Alkohol löſt ſich ungefähr 1 Theil, im kochenden aber $1\frac{1}{2}$ Th. davon auf.

Läßt man ihn kryſtalliſiren bei einer Temperatur, die noch unter 15° iſt, ſo hält er nach Mitſcherlich ſo viel Waſſer zurück, daß deſſen Sauerſtoff ſich zu dem Sauerſtoffgehalt der Baſis, wie 3 : 1 verhält. Die Kryſtalle gleichen dem eſſigſauren Blei und verwittern. Kryſtalliſirt das Salz aber bei wenigſten 15° oder in noch höherer Temperatur, ſo bildet es Säulen, welche an der Luft verwittern, ohne ihre Form einzubüßen, und deren Kryſtallwaſſer genau ſoviel Sauerſtoff enthält, als die Baſis; es beſteht ſonach aus 1 At. Eſſigſäure, 1 At. Baryterde und 2 At. Waſſer.

Unterwirft man den waſſerhaltigen eſſigſauren Baryt der Deſtillation, ſo erhält man:

Kohlenſauren Baryt . .	72,2
Kohle	1,2
Aceton	18,3
Waſſer	6,6
Kohlenſtoffhaltiges Gas .	1,7
	100,0

Es läßt ſich hier annehmen, daß, wenn das Aceton ſelbſt keine Veränderung in der Hitze erlitte, bloß eine Umwandlung des eſſigſauren Salzes in Aceton und kohlenſauren Baryt ſtatt fände. Der eſſigſaure Baryt zerſetzt ſich, noch ehe die Hitze bis zur Rothglut geſteigert wird.

Eſſigſaurer Strontian. Er iſt im Waſſer leicht löslich. Bei 15° kryſtalliſirt, enthält dieſes Salz in ſeiner Baſis gerade noch einmal ſo viel Sauerſtoff, als in ſeinem Kryſtallwaſſer. Kryſtalliſirt es aus kälteren Auflöſungen, ſo iſt dagegen der Sauerſtoffgehalt ſeines Kryſtallwaſſers viermal größer als der ſeiner Baſis.

Eſſigſaurer Kalk. Er kryſtalliſirt in prismatiſchen ſeidenglänzenden Nadeln, welche in der Wärme verwittern, indem ſie ihr Kryſtallwaſſer verlieren. Er löſt ſich ſowohl im Waſſer als im Alkohol auf, und beſteht aus

1 At. Eſſigſäure	= 643,52	oder	64,37
1 At. Kalk . .	= 356,03		35,64
	999,55		100,0

3003. Eſſigſaure Magneſia. Sie iſt bitter, ſchwierig kryſtalliſirbar, löslich im Waſſer und Alkohol und deliqueſcirt ſehr leicht.

Eſſigſaure Thonerde. Dieſes Salz iſt ſeiner Eigenſchaften wegen beſonders geſchätzt, und angewendet in den Kattundruckereien. Es kryſtalliſirt nicht, iſt leicht löslich, zieht Waſſer ſtark an und hat einen ſtark zuſammenziehenden Geſchmack. Schon in mäßiger Hitze zerſetzt es ſich und die Säure geht fort. Wenn es rein iſt, trübt ſich ſeine Auflöſung in der Hitze nicht; enthält ſie aber Alaun, ſchwefelſaures Kali, Natron, Magneſia oder Ammoniak ſalpeterſaures Kali, oder wohl auch Kochſalz, ſo wird durch Erhitzen ein Niederſchlag bewirkt, der ſich aber beim Erkalten der Flüſſigkeit wieder auflöſt.

Die eſſigſaure Thonerde iſt das gewöhnlichſte Beitzmittel in den Kattundruckereien. Da ſie im Waſſer ſehr leicht auflöslich iſt, ſo kann man ſie in ſehr konzentrirten Auflöſungen hierzu anwenden, und da ſie deliquescirt, ſo bleibt ſie beim Trocknen in Breiform auf dem Zeuge, und wirkt ſonach auf die Stoffe nicht nachtheilig durch Kryſtalliſation. Da ſie endlich noch ihre Säure ſehr leicht verliert

ſo giebt ſie dem Zeuge, auf welches ſie applizirt wird, Thonerde oder ein baſiſches Thonerdeſalz ab, wodurch jenes dann zur Fixirung der Farbſtoffe geeignet wird.

Die in der Fäberei angewendete eſſigſaure Thonerde bereitet man, indem man Alaun durch eſſigſaures Blei in der Kälte zerſetzt. Es fällt ſchwefelſaures Blei nieder, während in der Flüſſigkeit eſſigſaure Thonerde und eſſigſaures oder ſchwefelſaures Salz der andern Baſis vom Alaun aufgelöſt bleibt, je nach der angewendeten Menge eſſigſauren Blei's. Die ſo erhaltene eſſigſaure Thonerde iſt ſonach nicht rein, allein das damit gemengte Salz wirkt nicht ſchädlich auf die zu fixirenden Farben ein. Bevor man die eſſigſaure Thonerde auf das Zeug applizirt, muß ſie mit Gummi, Stärke oder ſelbſt mit Pfeifenthon verdickt werden.

Man hat das eſſigſaure Blei durch den eſſigſauren Kalk zu erſetzen geſucht, der niedriger im Preiſe ſteht; allein dieſes Erſatzmittel eignet ſich nicht für alle Fälle gleich gut, denn viele Farben leiden dadurch, indem es ſehr ſchwierig iſt, die daraus gewonnene eſſigſaure Thonerde frei von Gyps zu erhalten, der in der Färberei oft ſehr nachtheilig wirkt. Die eſſigſaure Thonerde beſteht aus:

3 At. Eſſigſäure	=	1930,56	oder	75,025
1 At. Thonerde	=	642,33		24,975
1 At. eſſigſ. Thonerde		2572,89		100,00

3004. Eſſigſaures Mangan. Man wendet es auch als Beitzmittel beim Kattundruck an, beſonders aber wenn Manganoxyd darauf gebracht werden ſoll. Man bereitet die eſſigſauren Manganſalze, indem man eſſigſauren Kalk und ſchwefelſaures Mangan zuſammenbringt, welches letztere Salz bei der Chlorbereitung als Nebenprodukt erhalten wird. Sättigt man es zuvor mit Kreide, ſo wird daraus alles Eiſenoxyd niedergeſchlagen.

Das eſſigſaure Manganoxydul iſt im Waſſer und im Alkohol auflöslich und kryſtalliſirt in amethyſtfarbigen Tafeln, welche an der Luft ſich nicht verändern. Das eſſigſaure Manganoxyd dagegen iſt ſehr unbeſtändig, und im Waſſer leicht löslich; man wendet es in der Färberei an, und erzeugt damit eine braunrothe Farbe.

Eſſigſaures Eiſenoxydul. Im Waſſer aufgelöſt erſcheint es grün, erſtarrt aber beim Kryſtalliſiren zu einer ſtrahligen, ganz weißen Maſſe, wenn es rein iſt. Um es in dieſem Zuſtand zur erhalten, zerſetzt man ſchwefelſ. Eiſenoxydul, welches jedoch frei von ſchwefelſ. Eiſenoxyd ſeyn muß, durch eſſigſ. Blei und filtrirt dann die Flüſſigkeit in eine mit Waſſerſtoff gefüllte tubulirte Retorte, die mit einer, mit dem nämlichen Gas gefüllten, Glasglocke in Verbindung ſteht. Man kann das eſſigſaure Eiſenoxydul auch bereiten, wenn man Eſſigſäure und Eiſenfeilſpäne in verſchloſſenen Gefäßen auf einander einwirken läßt, oder auch indem man Eſſigſäure mit waſſerhaltigem Schwefeleiſen in Berührung bringt. Durch Hinzufügung von Schwefeleiſen und etwas Eſſigſäure kann man auch eſſigſaure Eiſenoxydul-Auflöſungen, welche durch Oxydſalz verunreinigt ſind, gänzlich in Eiſenoxydulſalz reduziren. Wird die Auflöſung in derſelben Retorte abgedampft, in welcher ſie bereitet worden, und läßt man ſie dann bei abgehaltener Luft erkalten, ſo erſtarrt ſie zu einer weißen ſeidenglänzenden Maſſe.

Das reine eſſigſaure Eiſenoxydul wird techniſch nicht angewendet, aber in der Färberei gebraucht man ein Gemenge von Eiſenoxydul- mit Oxydſalz, wie man es durch die Einwirkung des Eſſigs auf Eiſen bei offnem Luftzutritt erhält. Man zieht die eſſigſauren Eiſenſalze den ſchwefelſauren Salzen in der Färberei deshalb vor, weil erſtere nicht wie dieſe durch einen Säureüberſchuß nachtheilig auf die Zeuge einwirken können, und auſſerdem auch ihre Baſis leichter an die Faſer abtreten.

Eſſigſaures Eiſenoxyd. Das neutrale Salz iſt ſehr leicht auflöslich im Waſſer, und ſcheidet ſich bei gelindem Abdunſten als eine dunkelbraunrothe zerfließliche Maſſe ab. Es löſt ſich dieſelbe in Weingeiſt und Schwefeläther auf. Dieſes Salz zerſetzt ſich ſehr leicht, denn dampft man eine Auflöſung deſſelben bis zur Trockne ab, ſo bleibt nur Eiſenoxyd zurück. Auf dieſe Eigenſchaft gründet ſich ein analytiſches Verfahren, welches man bei Scheidung der Eiſenſalze von Manganſalzen anwenden kann (ſ. Th. III. S. 127.). Ich habe übrigens die Beobachtung gemacht, daß, wenn das

Abdampfen bei gelinder Wärme geſchieht, man ein lösliches baſiſch eſſigſaures Salz erhält.

Das eſſigſaure Eiſenoxyd wird für die Färberei fabrikmäßig aus Holzeſſig bereitet; und man wendet hierzu deſtillirte Säure an. Früher verwendete man ganz rohe ungereinigte Säure, allein man erhielt dann ein ſehr unreines Salz, welches wenigſtens 2 Prozent Theer noch enthielt. Dieſe Subſtanz war der Farbe, die man auf Zeuge befeſtigen wollte, ſehr nachtheilig und ſchon bei der Auflöſung des Eiſens bot ſie den Uebelſtand dar, daß das Eiſen ſich nach und nach mit Theer überzog, und der weitern Einwirkung der Säure dann widerſtand; man mußte deshalb das Eiſen wieder ausglühen, wobei der Theer verbrannte; durch die dadurch erzeugte Hitze aber oxydirte ſich das Eiſen.

Gegenwärtig zieht man zu dieſem Behufe die deſtillirte Säure vor, welche 3° B. hat, was einem Gehalt von 6½ Prozent waſſerfreier Säure in 100 Th. Eſſig entſpricht. Man gießt ſie auf Eiſendreh- oder Feilſpäne, welche ſich in einem Faße mit doppeltem Boden befinden, an welches unten ein Seiher angebracht iſt. Nach einiger Zeit entwickeln ſich Waſſerſtoffgasblaſen in Menge; die durch den Seiher abfließende Flüſſigkeit wird immer von Zeit zu Zeit wieder in die Tonne gegoſſen, und nach drei bis vier Tagen iſt die Auflöſung gewöhnlich vollendet; ſie zeigt 10° auf dem Aräometer, wird aber noch bis auf 14 oder 15° eingedampft, und dann als ſogenannte ſchwarze Brühe (bouillon noir) in den Handel geliefert. Zehen Theile Eiſenſpäne geben 100 Th. von dieſer Auflöſung. Das neutrale eſſigſaure Eiſenoxyd beſteht aus:

3 At. Eſſigſäure	1930,56	oder	66,355
1 At. Eiſenoxyd	978,41		33,645
1 At. eſſigſ. Eiſenoxyd	2908,47		100,000

Das baſiſche eſſigſaure Eiſenoxyd, das man durch gelindes Abdampfen des neutralen Salzes erhält, löſt ſich im Waſſer leicht auf, und färbt daſſelbe ſtark. Dieſe Auflöſung, ſo wie die anderer baſiſcher Eiſenoxydſalze verhält ſich gegen gewiſſe Reagentien ganz anders als die neutralen

oder ſauren Eiſenoxydſalze. So werden ſie z. B. nicht durch blauſ. Kali blau gefällt, denn um Berlinerblau daraus zu erhalten, muß man erſt den Oxydüberſchuß durch eine Säure ſättigen. Es giebt auch ein zweites baſiſches Eiſenoxydacetat, welches als unlösliches röthliches Pulver aus neutralem eſſigſaurem Eiſenoxydul niederfällt, wenn dieſes der Luft ausgeſetzt iſt.

Eſſigſaures Zink. Es iſt ſehr ſtark abſtringirend und wird in der Medizin angewendet gegen Augenentzündung. Im Waſſer iſt es leicht löslich und kryſtalliſirt in ſechseckigen biegſamen Blättern, welche ziemlich luftbeſtändig ſind.

Eſſigſaures Nickel. Es iſt im Waſſer leicht löslich, und bildet grüne etwas verwitterbare Kryſtalle.

Eſſigſaures Kobalt. Die Auflöſung iſt roth, und durch Abdampfen giebt ſie eine violette zerfließliche Maſſe.

3005. Eſſigſaures Antimon. Dieſes Salz iſt ſehr auflöslich und bildet kleine Kryſtalle. Man hat es ehedem als Brechmittel angewendet.

Eſſigſaures Kupferoxydul. Es ſublimirt ſich in perlmutterglänzenden Flimmerchen, oder in Form von zarten weißen wollichten Kryſtallen in den Apparaten, in welchen man das neutrale eſſigſaure Kupferoxyd deſtillirt, beſonders wenn man gelinde Hitze giebt; in dieſem Falle kann man 20 Prozent erhalten. Wird dieſes Salz mit Waſſer in Berührung gebracht, ſo zerſetzt es ſich in eſſigſaures Kupferoxyd und in pulvriges metalliſches Kupfer. Feuchte Luft wirkt eben ſo darauf ein.

3006. Eſſigſaures Kupferoxyd. Man unterſcheidet fünf Varietäten deſſelben.

Kryſtalliſirter Grünſpan. Das neutrale Salz, welches ſehr giftig iſt, kryſtalliſirt in geſchobenen bläulichgrünen Säulen, welche etwas verwittern. Sie löſen ſich nur wenig im Weingeiſt, vollkommen aber in fünf Theilen kochenden Waſſers auf. Die wäßrige verdünnte Auflöſung zerſetzt ſich in der Hitze, und läßt ein baſiſches Salz niederfallen, welches nur den dritten Theil Säuregehalt des neutralen hat. Der Grünſpan wird in der Färberei angewendet;

früher brauchte man ſehr viel zur Bereitung des Radikal-eſſigs, ſeitdem man aber das Verfahren entdeckte, aus Holz-eſſig reine kryſtalliſirte Eſſigſäure darzuſtellen, wird der Verbrauch deſſelben immer geringer. Unterwirft man dieſes der trocknen Deſtillation, ſo verliert es zuerſt ſein Kryſtallwaſſer, dann geht Eſſigſäure, mit Brenzeſſiggeiſt gemengt, über; zugleich erzeugt ſich auch, wie oben erwähnt, etwas eſſigſaures Kupferoxydul, welches ſich in ſchneeartigen weißen Kryſtallen ſublimirt. Es entbinden ſich ferner Kohlenſäure und brennbare Gaſe, während zuletzt ein Kupferrückſtand mit etwas Kohle gemengt, bleibt. Dieſes Kupfer iſt ſo fein zertheilt, daß es gleich Zunder brennt, wenn man es anzündet, ja es iſt dieſer Rückſtand ſogar pyrophoriſch, wenn er einer etwas höhern Temperatur ausgeſetzt wird.

Erhitzt man das eſſigſaure Kupfer an der Luft, ſo entzündet es ſich und brennt mit ſchöner grüner Flamme. Giebt man zu einer wäßrigen Auflöſung dieſes Salzes Zucker und läßt ſie damit kochen, ſo fällt ein rothes kryſtalliniſches Pulver zu Boden, das aus kleinen nur mikroſkopiſch ſichtbaren Octaedern beſteht und reines Kupferoxydul iſt. Die filtrirte Flüſſigkeit iſt blaulich grün gefärbt und wird durch Zucker nicht weiter verändert, denn das Kupfer ſcheint eine beſondere Verbindung eingegangen zu haben, die einer nähern Unterſuchung wohl werth wäre.

Früher kannten nur die Holländer allein das Verfahren, neutrales eſſigſaures Kupfer zu fabriziren, und um dieſe Kunſt deſto geheimer zu halten, nannten ſie dieſes Salz deſtillirten Grünſpan, welchen Namen es jetzt noch im Handel führt.

In ſpäterer Zeit lieferte Montpellier faſt allen Grünſpan, ſowohl für Frankreich, als auch für das Ausland. Man fabricirte es aus dem gewöhnlichen nicht kryſtalliſirten Grünſpan oder baſiſch eſſigſaurem Kupfer und Eſſig, indem man 1 Theil vom erſtern, wenn er friſch bereitet iſt, mit 2 Th. gutem deſtillirtem Eſſig erhitzt; dabei rührt man von Zeit mit einem hölzernen Spatel um, und wenn die Farbe der Flüſſigkeit nicht mehr dunkler wird, ſo läßt man ſie ruhig abſetzen und dekantirt dann. Auf den Rück-

ſtand gießt man friſchen Eſſig, und wenn ſich dieſer nun weniger als der erſte färbt, ſo fügt man noch etwas Grünſpan dazu. Die ausgezogenen Rückſtände beſtehen aus ſchwach oxydirtem Kupfer. Man breitet ſie in höchſtens zwei Zoll dicken Schichten auf Brettern in dem Fabrikgebäude aus, befeuchtet ſie von Zeit zu Zeit mit Eſſig, und erneuert durch Umrühren deren Oberfläche, die ſich nach und nach mit Grünſpan beſchlägt, den man gerade wie den erſten behandelt. Die gewonnene Auflöſung dampft man nun ab bis zum Erſcheinen des Salzhäutchens und läßt in Gefäßen kryſtalliſiren, in welche man Holzſtäbe einſenkt, die am einen Ende in vier Theile geſpalten ſind, um welche ſich die Kryſtalle herum gruppiren.

Das neutrale eſſigſaure Kupferoxyd beſteht aus:

1 At. Eſſigſäure	= 643,52	oder	56,48	100
1 At. Kupferoxyd	= 495,60		43,52	
	1139,12		90,01	100
2 At. Waſſer	= 112,48		8,99	
	1251,60			

Die Deſtillation des neutralen eſſigſauren Kupfers liefert ſehr merkwürdige Produkte, die einige Verſchiedenheit darbieten, je nachdem die Zerſetzung langſam oder ſchnell bewirkt wird. Geſchieht die Deſtillation langſam im Sandbad, ſo erhält man viel eſſigſaures Kupferoxydul, welches ſich als weiße fein kryſtalliniſche Maſſe, ſowohl rings am Rückſtande herum, ſo wie oben und im Halſe der Retorte ſublimirt. Man überzeugt ſich leicht von der Natnr dieſes Sublimats, wenn man ihn mit Waſſer übergießt, denn er liefert dann fein zertheiltes Kupfer und eine blaue Auflöſung von eſſigſaurem Kupferoxyd.

Während nun dieſes Kupferoxydulſalz gebildet wird, erleidet die übrige Maſſe Veränderungen, die leicht voraus zu ſehen ſind. Das Kupfer reduzirt ſich auf Koſten der Eſſigſäure und es entbinden ſich einige brennbare Gaſe und Kohlenſäure. Ein Antheil Eſſigſäure geht unverändert über und ein anderer Antheil verwandelt ſich in Aceton, beſonders gegen Ende der Deſtillation. Adet hat beim Deſtilliren, des neutralen eſſigſauren Kupfers im Sandbad erhalten:

Feines mit Kohle gemengtes metalliſches Kupfer	31,2
Eſſigſaures Kupferoxydul	8,8
Flüſſiges Produkt beſtehend aus Eſſigſäure u. Aceton	48,2
Gas oder Verluſt	11,8
Deſtillirtes Acetat	100,0

Das liquide Produkt, welches ſich in der Vorlage anſammelt, beſteht aus Eſſigſäure, Waſſer, Aceton und eſſigſaurem Kupferoxyd; gewöhnlich iſt es noch mit etwas fein zertheiltem Kupfer gemengt. Die beiden letzten Subſtanzen rühren vom ſublimirten eſſigſauren Kupferoxydul her, welches ſich wieder zerſetzte, indem es ſich in der im Halſe kondenſirten Eſſigſäure auflöſte. Uebrigens wäre auch noch auszumitteln, ob bei der Bildung des eſſigſauren Kupferoxyduls nicht auch noch irgend eine flüchtige Säure erzeugt würde.

Wird die Retorte auf freiem Feuer und zwar ſchnell erhitzt, ſo erhält man weniger eſſigſaures Kupferoxydul.

Die Hrn. Derosne haben folgende Reſultate erhalten, als ſie 20 Kilogr. Grünſpan über freiem Feuer deſtillirten und zu dieſer Operation zwei Tage gebrauchten:

Rückſtand aus Kupfer mit etwas Kohle beſtehend	34,5
Liquides Produkt	49,0
Gasförmige Produkte oder Verluſt . .	16,5
	100,0

Das liquide Produkt wurde in vier Abtheilungen, nach und nach geſondert aufgefangen, die ſich in ihrem Verhalten ſehr verſchieden zeigten.

Der erſte Antheil war blaulich gefärbt, roch ſchwach ſauer und wog	13,5
Der zweite roch ſtärker und war dunkler .	15,1
Der dritte noch dunklere hatte einen ſtarkſauren und etwas brenzlichen Geruch . . .	19,1
Der vierte war nur ſchwach ſauer, roch ſtark brenzlich und hatte eine gelbe Farbe . .	1,3
	49,0

Es geht aus dieſen Details hervor, daß bei der Deſtillation des waſſerhaltigen eſſigſauren Kupfers, das Waſſer

zuerſt ſich entbindet; daß hierauf das am meiſten ſaure Produkt mit den aus der Zerſetzung des ſich verflüchtigenden Oxydulacetats reſultirenden Produkten erſcheint, und daß zuletzt ſich Aceton als Hauptprodukt bildet.

Um das alſo erhaltene liquide Produkt zu reinigen, muß man es deſtilliren, es bleibt das färbende eſſigſaure Kupfer im Rückſtand; das Aceton, das Waſſer und die Eſſigſäure entbinden ſich in der hier bezeichneten Ordnung. Es würde übrigens ſehr ſchwierig ſeyn, durch die bloße Deſtillation allein, alles Aceton davon zu ſcheiden, obſchon die erſten Produkte ſehr viel davon enthalten.

Durch dieſe Deſtillation erhält man unreine Säure, welche im Handel als Radikaleſſig vorkommt, und wovon jetzt nur wenig noch bereitet wird.

Gemeiner Grünſpan. Vom käuflichen Grünſpan kennt man zwei verſchiedene Abänderungen: bald iſt er hellblau und beſteht aus zwei Drittel eſſigſaurem Kupferoxyd, bald iſt er grünlich, und in dieſem Falle beſteht er dann gewöhnlich aus halb eſſigſaurem Kupfer. Dieſes letztere Salz hat ein minder kryſtalliniſches Anſehen, beide aber ſind waſſerhaltig. Auſſer dieſen giebt es noch eine andere Sorte Grünſpan, die man nicht mit dem baſiſch eſſigſauren Kupfer verwechſeln darf; es iſt dieß nämlich der grüne Körper, der ſich durch Einwirkung der feuchten Luft auf Kupfer- oder Meſſinggefäße bildet, wenn dieſe nicht immer ſorgfältig gereinigt werden. Dieſer Grünſpan aber iſt baſiſch kohlenſaures Kupfer.

In Montpellier exiſtiren mehrere Fabriken, welche die Weintreſter zur Erzeugung des Grünſpans anwenden. Man läßt dieſe Treſter zuerſt gähren, und zwar ſo lange, bis ſich Eſſig bildet, ſchichtet ſie dann auf einem ſteinernen Boden zu ebener Erde mit Kupferblech übereinander, welches zuvor mit einer wäßrigen Grünſpanauflöſung angefeuchtet worden. Eine Treſterſchicht bedeckt zuletzt das Ganze. Nach Verlauf von ungefähr vierzehen Tagen findet man, daß die Kupferbleche ſich mit einer großen Menge eſſigſauren Kupfers überzogen haben; man nimmt nun die Schichten auseinander,

befeuchtet die Bleche mit Waſſer, und ſetzt ſie vier Wochen lang der Luft aus. Das eſſigſaure Kupferſalz abſorbirt das Waſſer und indem es ſich mit dem neuentſtehenden Kupferoxyd verbindet, entſteht ein baſiſches Salz, welches ſich als faßerige ſeidenglänzende Maſſe darſtellt. Man krazt nun das Kupferſalz von den Blechen ab, und ſchichtet dieſe dann aufs Neue mit Weintreſtern, wodurch ſie ſich endlich nach und und nach ganz in baſiſches Kupferacetat verwandeln.

Den noch feuchten Grünſpan packt man in lederne Säcke und preßt dieſe in viereckige Formen, ſo daß ſie dann als große Würfel in den Handel gebracht werden können.

In Grenoble begießt man das Kupfer mit Eſſig und in Schweden ſchichtet man das Blech mit Tuchlappen übereinander, die zuvor in Eſſig getaucht worden; man erhält auf dieſe Weiſe ebenfalls baſiſch eſſigſaures Kupfer.

Da der Eſſig das Kupfer ſo äußerſt leicht unter Mitwirkung der Luft angreift, ſo kann dieß oft in der Küche, wo häufig kupferne Gefäße angewendet werden, ſehr nachtheilige und ſelbſt gefährliche Folgen haben. Die Eſſigſäure kann, ſo lange ſie in kupfernen Gefäßen kocht, nichts davon auflöſen; aber ſobald ſie kalt geworden, kann ſie Sauerſtoff aus der Luft abſorbiren, und in dieſem Falle iſt die Bildung von eſſigſaurem Kupfer möglich, weshalb dann auch die Speiſen, welche man in denſelben ſtehen läßt mit dieſem giftigen Salze verunreinigt werden *).

---

*) Der Grünſpan wird theils als Farbe zum Malen in Oel und zum Lackiren angewendet; theils in der Färberei, beim Kattundruck und als Arzneimittel gebraucht. Seit einigen Jahren werden beſonders große Quantitäten zur Fabrikation des Schweinfurter Grüns verwendet.

Bereitung des Schweinfurter Grüns. Dieſe äußerſt ſchöne grüne Farbe wurde 1814 von den Herren Ruß und Sattler in Schweinfurt zuerſt bereitet und iſt nun eine der beliebteſten und im Händel am meiſten verbreiteten Farben, obſchon ſie ihrer giftigen Eigenſchaften wegen dieſen Vorzug nicht verdient. Liebig, Braconnot, Creuzburg und Ehrmann unterſuchten theils dieſe Farben analytiſch, da ihre Bereitung von den Fabrikanten lange geheim gehalten wurde, theils gaben ſie Vorſchriften zu Darſtellung derſelben. Nach Ehrmann (Erdm. Schw.-Seidels J. f. pract. Ch. Bd. II. S. 104.) iſt dieſelbe zuſammengeſetzt in 100 Th. aus Kupferoxyd 31,6, arſenichter Säure 58,6 und Eſſigſäure 10,2. — Nach Creuzburg bereitet man dieſe Farbe fol-

Zwei-Drittel eſſigſaures Kupferoxyd. Dieſes baſiſche Salz iſt ſelbſt in gewöhnlichem Weingeiſt nicht löslich. Das Waſſer aber löſt daſſelbe auf und die Auflöſung ſetzt wieder ein baſiſches Salz ab, wenn man ſie erhitzt. Das zwei Drittel Kupferoxydacetat kryſtalliſirt nur unregelmäßig. Bei 100° C verliert es die Hälfte ſeines Waſſergehaltes und färbt ſich etwas mehr grün. Man bereitet dieſes Salz, wenn man zu einer konzentrirten kochenden Auflöſung von neutralem eſſigſaurem Kupfer Ammoniak in kleinen Portionen ſo lange zugießt, bis endlich der ſich bildende Niederſchlag wieder aufgelöſt wird. Das baſiſche Salz ſetzt ſich dann aus der Auflöſung beim Erkalten nieder. Man preßt es hierauf zwiſchen Papier und wäſcht es mit wäßrigem Weingeiſt aus. Giebt man zur Auflöſung ebenfalls Weingeiſt, ſo fällt noch ein neues Quantum Salz daraus nieder. Daſſelbe baſiſche Salz erhält man auch in Form einer blauen nicht kryſtalliniſchen Maſſe, wenn man käuflichen Grünſpan mit Waſſer behandelt und die Flüſſigkeit dann der freiwilligen Verdunſtung überläßt, wobei es anfangs niederfällt. Dieſes eſſigſaure Salz enthält:

---

gendermaſſen: man rührt 10—11 Th. zerſtoßenen Grünſpan (baſiſch eſſigſaures Kupfer) mit Waſſer von 40—50° C zu einem Brei an und ſchlägt dieſen durch ein nicht gar feines Haarſieb, das die fremdartigen Stoffe zurückhält. Grünſpan von Grenoble iſt vorzuziehen, weil dieſer nicht wie der von Montpellier Traubenkerne enthält, die zerſtoßen das Grün mit vielen ſchwarzen Pünktchen verunreinigen. Traubenkerne enthaltender Grünſpan kann zwar auch ohne Nachtheil angewendet werden, allein dann darf man ihn nicht zerſtoßen, ſondern nur zu nußgroßen Stücken mit dem Meſſer zerſchlagen. — Ferner wird nun eine Auflöſung von 8 Th. arſenichter Säure in 100 Th. ſiedendheißem Waſſer bereitet. Der kochendheißen Arſenik-Auflöſung wird nun der noch lauwarme Grünſpanbrei zugegeben, und beſtändig umgerührt. Das Eintragen des Grünſpans und die Bildung des Grüns geſchieht ſchnell, und iſt das Werk von 1 bis 2 Minuten. Je ſchneller die Farbe ſich bildet, deſto ſchöner fällt ſie aus; ſie ſetzt ſich auf den Boden des Keſſels ab, und iſt dann immer kryſtalliniſch. Die über den grünen Niederſchlag ſtehende Flüſſigkeit — eine Verbindung von Kupferoxyd mit überſchüſſiger Eſſigſäure — eignet ſich am beſten als Auflöſungsmittel für neue Quantitäten arſenigter Säure, indem man mit alſo bereiteten Auflöſungen die ſchönſten Farbennüancen erhält. A. u. E.

2 At. Eſſigſäure	=	1287,04	oder	46,39	} 100
3 At. Kupferoxyd . . .	=	1486,80		53,61	
waſſerfreies Salz . . .	=	2773,84		80,43	} 100
12 At. Waſſer	=	674,90		19,57	
kryſtalliſirtes Salz . . .	=	3448,74			

Die bis 100° erhitzten Metalle enthalten:

Waſſerfreies zwei Drittel eſſigſ. Salz	=	2773,84	oder	89,16
6 At. Waſſer	=	337,45		10,84
Zwei Drittel Acetat bei 100° getrocknet	=	3111,29		100,00

Das halbeſſigſaure Kupfer beſteht aus:

1 At. Eſſigſäure . . .	=	643,2	oder	27,85
2 At. Kupferoxyd . .	=	991,2		42,92
1 At. Waſſer	=	674,9		29,22
		2309,3		100,00

Dieſes Salz kryſtalliſirt in blauen zarten Blättchen. Vom Waſſer wird es in ein mehr baſiſches unlösliches Salz, ſo wie in neutrales und zwei Drittel-Acetat zerſetzt, welche beide ſich auflöſen. Die Auflöſung enthält dann vom Neutralſalz $\frac{1}{10}$ und vom baſiſchen Salz $\frac{1}{5}$. Schon eine Temperatur von 60° kann das halb eſſigſaure Kupfer zerſtören. Es entbinden ſich dann 24,5 Proz. Waſſer und es bleibt eine grüne, aus neutralem und drittel eſſigſaurem Kupferoxyd beſtehende Maſſe zurück, die noch Kryſtallwaſſer enthält, und in der die Säure unter beide Salze gleich vertheilt iſt.

Drittel-eſſigſaures Kupfer. Es iſt im Waſſer unlöslich und ſcheint die beſtändigſte unter den Verbindungen zu ſeyn, welche die Eſſigſäure mit dem Kupferoxyd eingeht. Durch anhaltendes Auswaſchen mit kochendheißem Waſſer verwandelt es ſich jedoch in ein noch mehr baſiſches und in ein auflösliches Salz. Es entſteht, wenn man den gemeinen Grünſpan mit Waſſer behandelt; wenn man ferner das zwei dritteleſſigſaure Kupfer mit Kupferoxydhydrat macerirt, und wenn man endlich in eine Auflöſung von neutralem eſſigſaurem Kupfer ſo viel Ammoniak gießt, daß der

entſtehende Niederſchlag nicht wieder aufgelöſt wird. Dieſer beſteht dann aus:

1 At. Eſſigſäure . . .	=	643,52	oder	27,98
3 At. Kupferoxyd . .	=	1486,80		64,67
3 At. Waſſer . . .	=	168,52		7,35
		2298,84		100,00

Es exiſtirt endlich noch ein höchſt baſiſches eſſigſaures Kupferoxyd, welches zuſammengeſetzt iſt aus:

1 At. Eſſigſäure . . .	=	643,52	oder	2,49
48 At. Kupferoxyd . .	=	23788,80		92,27
24 At. Waſſer . . .	=	1349,80		5,24
		25782,12		100,00

Es fällt aus einer verdünnten Auflöſung des Neutralſalzes, oder noch leichter aus der Solution des zwei Drittel eſſigſauren Kupfers nieder, wenn man dieſe erhitzt. Wenn die letztere ſehr verdünnt iſt, ſo reicht ſchon eine Temperatur von 20 bis 30° zur Zerſetzung des aufgelöſten Salzes hin. Der Niederſchlag iſt ſo dunkelfarbig, daß er ſchwarz erſcheint, wenn er auf dem Filter vereinigt worden. An der Luft brennt er mit leichter Detonation unter Funkenſprühen. Das Waſſer kann, nach lange fortgeſetztem Auswaſchen, es zerſetzen in ein ſehr ſaures Salz, welches aufgelöſt bleibt, und in äuſſerſt fein zertheiltes Kupferoxyd, das leicht durch die Filter geht.

Der im Waſſer aufgelöſte Zucker kann die baſiſch-eſſigſauren Kupferſalze auflöſen: 48 Th. Zucker bewirken die Auflöſung von 1 Th. Grünſpan. Die erhaltene Flüſſigkeit iſt grün und widerſteht der Einwirkung des Ammoniaks, des Schwefelwaſſerſtoffs, ſo wie des gelben blauſauren Kali's.

3007. **Eſſigſaures Blei.** Das Bleioxyd verbindet ſich in verſchiedenen Verhältniſſen mit der Eſſigſäure. Das neutrale Salz iſt als **Bleizucker** bekannt, und in der That hat es in ſeinem Geſchmacke und äußern Anſehen Aehnlichkeit mit dem Zucker. Es kryſtalliſirt in langen vierſeitigen Säulen, die durch zwei Flächen zugeſchärft ſind. Die Kryſtalle verwittern an der Luft und ſind im Waſſer und

Alkohol auflöslich; die wäßrigen Auflöſungen beſitzen kaum einen höhern Siedepunkt als das Waſſer. Bei 57,5° fängt dieſes Salz an in ſeinem Kryſtallwaſſer zu ſchmelzen und bei 100° kocht es, verliert ſeinen Waſſergehalt und erſtarrt dann endlich als waſſerfreies Salz zu einer blättrigen Maſſe. Erhitzt man dieſe noch ſtärker, etwa bis 280°, ſo kommt das Salz wiederum vollkommen in Fluß; es entbinden ſich dann eſſigſaure Dämpfe und etwas Brenzeſſiggeiſt. Läßt man nun den Rückſtand erkalten, ſo hat man dritteleſſigſaures Blei, als blättrige kryſtalliniſche Maſſe. Erhitzt man noch länger und noch ſtärker, ſo erhält man noch Brenzeſſiggeiſt und Kohlenſäure. Der Rückſtand iſt dann ſehr fein zertheiltes und leicht verbrennbares Blei.

Die eſſigſaure Bleiauflöſung wird durch Kohlenſäure zerſetzt. Es fällt dann etwas kohlenſaures Blei nieder, während ein wenig Eſſigſäure frei wird, die das übrige Bleiſalz gegen die weitere Einwirkung der Kohlenſäure ſchützt. Selbſt die geringe Menge der in der Luft befindlichen Kohlenſäure kann auf das verwitterte eſſigſaure Blei einwirken, ſo daß ein Antheil Eſſigſäure weggeht. Das neutrale Salz beſteht aus:

1 At. Bleioxyd . .	=	1395,0	oder	68,5	100
1 At. Eſſigſäure . .	=	643,5		31,5	
	=	2038,5		85,8	100
6 At. Waſſer . . .	=	337,5		14,2	
		2376,0			

Man bereitet den Bleizucker, indem man Bleiglätte in Eſſigſäure auflöſt, oder in dem man dieſe unter dem Zutritt der Luft auf metalliſches Blei einwirken läßt. Die erſte Bereitungsart, welche in den meiſten Fällen die vortheilhafteſte iſt, wird auf folgende Weiſe ausgeführt. Man mengt Eſſigſäure, die man durch Deſtillation des Holzes gewinnt und welche rein von brenzlich-öligen Subſtanzen ſeyn und wenigſtens 8° auf dem Aräometer zeigen muß, mit ſoviel Bleiglätte als zu deren Sättigung erforderlich iſt. Die Auflöſung geſchieht raſch, unter ſtarker Wärmeentwickelung. Man ſucht dieſe höhere Temperatur der Salzmaſſe zu unterhal-

ten, indem man etwas Feuer unter den Keſſel macht, in welchem die Auflöſung vorgenommen wird. Hierauf giebt man das von frühern Operationen herrührende Waſchwaſſer hinzu und konzentrirt die Auflöſung bis auf 48 oder 58°, jenachdem man das Salz in mehr oder minder kompacten Zuſtand haben will. Man läßt es dann eine Zeitlang ruhig ſtehen, und wenn es klar geworden iſt, gießt man es in Schüſſeln. Sobald die Kryſtalliſation beendigt iſt, was gewöhnlich ſchon nach 36 Stunden der Fall iſt, ſtellt man die Schüſſeln auf ihren Rand zum Abtropfen noch in eine Rinne, die nach einem kleinen Reſervoir führt. Man erhält drei Viertel des Salzes, und läßt dieſes dann in einer Trockenſtube bei ſehr gelinder Wärme trocknen, damit kein Verwittern ſtattfinden kann. Die Mutterlaugen werden entweder zu den ſpäter bereiteten Auflöſungen gethan, oder beſonders abgedampft und der Kryſtalliſation überlaſſen; da dieſe Kryſtalle aber gewöhnlich gefärbt ſind, ſo werden ſie noch einmal umkryſtalliſirt. Sobald die Mutterlaugen nicht mehr kryſtalliſiren wollen, zerſetzt man ſie durch Schwefelſäure, um die Eſſigſäure daraus zu gewinnen, oder durch kohlenſaures Natron, wodurch man kohlenſaures Blei, als Niederſchlag und eſſigſaures Natron in Auflöſung erhält. Das kohlenſaure Blei kann zur Bereitung des eſſigſauren Blei's eben ſo gut, wie die Bleiglätte angewendet werden, und aus eſſigſaurem Natron kann man wieder Eſſigſäure gewinnen.

Die mit Eſſigſäure behandelte Bleiglätte hinterläßt einen Rückſtand, der aus erdigen Subſtanzen, aus Silber und Blei beſteht; man verarbeitet denſelben auf Silber. Enthält die Glätte Kupferoxyd, ſo läßt ſich daſſelbe vollſtändig aus den Auflöſungen durch Einſetzen von Bleiplatten ſcheiden, da das Blei das eſſigſaure Kupfer zerſetzt. Viele Bleizucker-Conſumenten ziehen jedoch dieſes Salz vor, wenn es etwas bläulich durch Kupfer gefärbt iſt.

Ehedem fabrizirte man den Bleizucker faſt immer nur aus Eſſig und Blei, die man an der Luft aufeinander einwirken ließ. Man nahm hierzu dünne gegoſſene Bleiplatten, welche den gewalzten vorzuziehen ſind, weil ſie, minder dicht

als dieſe, leichter vom Eſſig angegriffen werden. Das Blei wird zu dem Ende in einem eiſernen Keſſel geſchmolzen und dann mit einem Löffel in ein ovales kupfernes Gefäß geſchöpft, in welchem man es durch ſchnelles Umdrehen ſo dünn ausbreitet, daß die Bleiplatte nur ungefähr einen Millimeter dick wird. Dieſe Platten werden dann zerhackt, und die Stücke in Schüſſeln vertheilt. In jede Schüſſel kommt ungefähr 2—3 Kilogr. Blei und 1 Kilogr. deſtillirter Eſſig. Diejenige Oberfläche des Metalls, die nicht ganz eingetaucht iſt, überzieht ſich mit einer Oxyddecke. Man muß nun die auſſen befindlichen Plattentheile zwei- bis dreimal täglich in den Eſſig tauchen, die andern, welche bisher in der Flüſſigkeit ſteckten, dagegen entblößen. Sobald die Platten ſehr dünn geworden, giebt man neue hinzu. Der mit dem Blei in Berührung ſtehende Eſſig nimmt nun eine graue milchige Farbe an, die um ſo intenſiver erſcheint, je ſchwächer derſelbe iſt. Es rührt dieſelbe von Bleitheilchen her, die aufgeſchlämmt bleiben. Die bis auf zwei Drittel konzentrirte Flüſſigkeit wird nun in verzinnten Kupferkeſſeln ſo weit eingedampft, daß ſie beim Erkalten kryſtalliſirt. Die metalliſchen Rückſtände werden aufs Neue mit Eſſig in Berührung gebracht. Dieſer löſt das Blei um ſo raſcher auf, je konzentrirter er iſt. Man erhält auf dieſe Weiſe ein durchaus kupferfreies eſſigſaures Blei.

Drittel eſſigſaures Blei. Dieſes baſiſche Salz entſteht äußerſt leicht, wenn man das neutrale eſſigſaure Salz mit Maſſikot digerirt. Man nimmt auf 10 Theile des Neutralſalzes 15 Th. Glätte *), wovon nach der Auflöſung ungefähr 4 Th. als Rückſtand bleiben. Die filtrirte und abgedampfte Auflöſung giebt eine Salzmaſſe, die aus dem dritteleſſigſauren Blei beſteht. Es enthält kein Waſſer und nimmt nie beſtimmte Kryſtallform an, es wirkt daher auch auf die Kryſtalliſirbarkeit des neutralen Salzes nachtheilig ein, und es muß deshalb ſeine Gegenwart in der Flüſſigkeit, aus der man den Bleizucker kryſtalliſiren läßt, ſorgfältig ver-

*) Von reinem Waſſer iſt hierzu mindeſtens das 3—4fache Quantum des angewendeten Neutralſalzes erforderlich. A. u. E.

mieden werden. Dieſes baſiſche Salz löſt ſich im Waſſer leicht, aber im Alkohol nicht auf, der es vielmehr aus ſeinen wäſſerigen konzentrirten Auflöſungen fällt. Der Veilchenſyrup wird durch daſſelbe grün gefärbt und ebenſo blaut es das geröthete Lackmuspapier wieder. Die Auflöſung deſſelben trübt ſich an der Luft und abſorbirt daraus die Kohlenſäure eben ſo leicht als das Kalkwaſſer; ſelbſt das deſtillirte Waſſer bewirkt vermöge ſeines geringen Kohlenſäuregehalts einen Niederſchlag. Eine verdünnte Auflöſung dieſes Salzes mit Weingeiſt gemengt, wird in der Medicin unter dem Namen Goulard'ſches Waſſer angewendet. Wird dieſes Salz mit Eſſig bereitet, und die Auflöſung hinlänglich konzentrirt, ſo iſt ſie ſyrupartig und wird Bleiextrakt genannt. Das dritteleſſigſaure Blei beſteht aus:

1 At. Eſſigſäure . .	643,5	oder	13,34
3 At. Bleioxyd . . .	4183,8		86,66
	48[illegible]7,3		100,00

Sechſtel eſſigſaures Blei. Fällt man eine Auflöſung des dritteleſſigſauren Blei's durch Ammoniak, ſo erhält man ein noch mehr baſiſches Salz als weißes Pulver. Es bildet ſich dieſes Salz auch, wenn man jene Auflöſung mit Bleioxyd digerirt. Der ſüße Geſchmack verſchwindet und ein rein adſtringirender tritt an deſſen Stelle; das neue Salz iſt beſonders in der Kälte ſehr wenig in Waſſer löslich; eine heiß bereitete und konzentrirte Auflöſung kryſtalliſirt beim Erkalten, und die kryſtalliſirte Salzmaſſe enthält etwas Kryſtallwaſſer; wird ihm daſſelbe entzogen, ſo färbt es ſich röthlich und beſteht dann aus

1 At. Eſſigſäure . .	643,2	oder	7,14
6 At. Bleioxyd . .	8367,6		92,86
	9010,8		100,00

Das neutrale und dritteleſſigſaure Blei wird vielfach angewendet. Das Neutralſalz in den Kattundruckereien zur Bereitung der eſſigſauren Thonerde und zuweilen auch in der Medizin. Das baſiſche Salz wird ebenfalls in verſchie-

dener Form in der Medizin, beſonders aber zur Fabrikation des Bleiweißes gebraucht. Ferner finden beide Salze häufige Anwendung bei Analyſen, ſo wie bei der Darſtellung vieler organiſcher Subſtanzen.

Eſſigſaures Wismuth. Das Wismuthoxyd löſt ſich in der Eſſigſäure auf, ohne jedoch ſie ſättigen zu können, oder damit ein kryſtalliſirbares Salz zu bilden. Um neutrales eſſigſaures Wismuth zu erhalten, muß man warme und konzentrirte Auflöſungen von ſalpeterſaurem Wismuth und eſſigſaurem Kali oder Natron mit einander miſchen. Das ſo bereitete eſſigſaure Wismuth kryſtalliſirt beim Erkalten in feinen Blättchen. Das ſalpeterſaure Wismuth wird nicht mehr durch das Waſſer gefällt, wenn man ihm Eſſigſäure zuſetzt.

3008. Eſſigſaures Queckſilberoxydul. Dieſes Salz zeichnet ſich unter den eſſigſauren Salzen vorzüglich dadurch aus, daß es in der Kälte ſehr wenig löslich iſt und kein Waſſer enthält. Es läßt ſich daher die Gegenwart von ziemlich kleinen Mengen Eſſigſäure noch erkennen, denn wenn man die Auflöſung eines Acetates in eine konzentrirte Solution von ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul giebt, ſo entſteht ein Niederſchlag. Selbſt die koncentrirte Eſſigſäure erzeugt eine Fällung in dieſem Salze. Dieſer Niederſchlag iſt weiß, glimmerartig, biegſam und fettig anzufühlen. Die Blättchen haben viel Aehnlichkeit mit den Fiſchſchuppen. Gelinde Wärme ſchon zerſetzt das Queckſilberoxydul-Acetat, liefert Kohlenſäure, ſehr koncentrirte Eſſigſäure und metalliſches Queckſilber. Das Licht ſchwärzt es. Die Wärme einer Trockenkammer verändert es ſchon nach einigen Tagen, ſelbſt wenn die Temperatur 40° nicht überſteigt. Dieſe Zerſetzung erkennt man an den rothen Flecken, welche Queckſilberoxyd zu ſeyn ſcheinen. Das Waſſer löſt bei gewöhnlicher Temperatur nur $\frac{1}{300}$ von dieſem eſſigſauren Salze auf. Die Wärme begünſtigt dieſe Auflöſung und beim Erkalten kryſtalliſirt dann die Flüſſigkeit. Kocht man dieſe Auflöſung, ſo läßt ſie Queckſilber fallen, während ſich zugleich eſſigſaures Queckſilberoxyd bildet. Dieſe Verwandelung hat jedoch ihre Grenze, denn der größte Theil des Salzes bleibt unverän-

dert. Kalter Weingeiſt löſt dieſes Salz nicht auf, aber erhitzt greift er es an und entreißt ihm ſeine Säure. Es beſteht das eſſigſaure Queckſilberoxydul aus gleichen ſtöchiometriſchen Antheilen Säure und Oxyd und 100 Th. deſſelben enthalten 80,46 Q. und 19,54 E.

Man bereitet ſich dieſes Salz ſtets durch doppelte Wahlverwandtſchaft, indem man nämlich das ganz neutrale ſalpeterſaure Queckſilberoxydul in eine Auflöſung von eſſigſaurem Natron gießt, wobei man jedoch darauf zu ſehen hat, daß letzteres ſtets im Ueberſchuſſe vorhanden iſt.

Eſſigſaures Queckſilberoxyd. Man bereitet es, indem man 100 Theile rothes Queckſilberoxyd mit 380 Th. gereinigtem Holzeſſig von 4° Baumé kocht. Nimmt man ſtatt des Oxydes das Queckſilberoxydhydrat, ſo bildet ſich zugleich eine gewiſſe Menge eſſigſaures Queckſilberoxydul. Die Flüſſigkeit kryſtalliſirt beim Erkalten, wenn ſie hinreichend konzentrirt worden. Die Kryſtalle erſcheinen, als perlmutterglänzende halbdurchſichtige Blättchen, welche ſich leicht pulveriſiren laſſen und im Waſſer ſehr löslich ſind, in dem dieſes bei gewöhnlicher Temperatur den vierten Theil ſeines Gewichtes, in der Siedhitze aber faſt das eigene Gewicht davon aufnimmt.

Dieſes Salz iſt waſſerfrei und beſteht aus

1 At. Queckſilberoxyd	= 1365,8	oder	68,12
1 At. Eſſigſäure	= 643,2	—	31,88
	2009,0		100,00

Eſſigſaures Silberoxyd. Auch dieſes Salz iſt waſſerfrei. Es hat große Aehnlichkeit mit dem eſſigſauren Queckſilberoxydul, und kann, wie dieſes ebenfalls zur Entdeckung der Eſſigſäure gebraucht werden, denn das Waſſer löſt von dieſem Salze in der Kälte kaum ein Zweihunderttel ſeines Gewichtes auf. Man bereitet daher dieſes Salz durch doppelte Wahlverwandtſchaft, indem man ſalpeterſaures Silber in eſſigſaures Natron gießt. Dieſes Silberſalz kryſtalliſirt in weißen perlmutterglänzenden Blättchen, welche biegſam und den Fiſchſchuppen ähnlich ſind.

Es beſteht aus:

1 At. Silberoxyd	1451,0	oder	69,5
1 At. Eſſigſäure	. 643,2	—	30,5
	2094,2		100,0

Erhitzt liefert es ſehr konzentrirte Eſſigſäure und hinterläßt als Rückſtand metalliſches Silber, welches mit etwas Kohle gemengt iſt.

Aceton.

3009. Dieſen Namen giebt man jetzt dem Brenzeſſiggeiſt. Man erhält das Aceton durch Deſtillation neutraler eſſigſaurer Salze mit alkaliſcher Baſis, und verwendet hierzu vorzugsweiſe den eſſigſauren Kalk. Zu dem Ende bringt man ein bis zwei Kilogr. eſſigſauren Kalk in eine thönerne Retorte, und verbindet dieſe mit einem Vorſtoß und einem tubulirten hinreichend kalt gehaltenen Ballon. Die Deſtillation wird nun langſam geleitet, und ſo lange fortgeſetzt bis keine Flüſſigkeit mehr übergeht. Man erhält auf dieſe Weiſe dreierlei Produkte. Die Retorte enthält als Rückſtand kohlenſauren Kalk, der durch etwas Kohle gefärbt iſt. Im Recipienten findet man Waſſer, welches das Aceton mit Spuren eines theerartigen Produktes aufgelöſt enthält. Endlich entbindet ſich auch ein Gasgemenge, beſtehend aus Kohlenſäure, Kohlenoxydgas und Kohlenwaſſerſtoff.

Wird das liquide Produkt, welches vollkommen neutral iſt, wiederholt im Marienbad über Chlorcalcium deſtillirt, ſo ſcheidet ſich Waſſer und Theer davon ab. Sobald der Siedepunkt dieſer Flüſſigkeit ganz konſtant wird, ſo hat man reines Aceton. Dieſes enthält:

C^6	=	229,55	62,5
H^6	=	37,50	10,2
O	=	100,00	27,3
		357,05	100,0

Die Dichtigkeit des Dampfes vom Aceton iſt 2,019 nach meinen Verſuchen. Wenn die vorſtehende Formel zwei Vo-

lumen Dampf entſpricht, ſo müßte die hiernach berechnete Dichtigkeit 2,022 ſeyn.

Die Erzeugung des Acetons kann man ſich leicht erklären, denn wenn der Kalk auf Koſten des Sauerſtoffs und Kohlenſtoffs in der Eſſigſäure in kohlenſauren Kalk umgewandelt wird, ſo ſind die noch übrigen Elemente gerade in ſolchem Verhältniß vorhanden, daß daraus zwei Volume Aceton entſtehen können, wie aus der folgenden Formel zu erſehen iſt:

$$CaO, C^8H^6O^3 = CaO, C^2O^2 + C^6H^6O.$$

Das Aceton iſt liquid, farblos und leichtflüſſig gleich dem Alkohol und beſitzt einen beſondern, aromatiſchen Geruch. Sein ſpezifiſches Gewicht iſt 0,792 und ſein Siedepunkt 56° C, wenn es rein iſt. Mit Waſſer Weingeiſt und Schwefeläther läßt es ſich in jedem Verhältniß miſchen, und gleicht hierin alſo ganz dem Alkohol. Es brennt mit weißer voluminöſer und etwas rußender Flamme. Die Luft wirkt nicht darauf ein, eben ſo äußern die Alkalien allein auch keine Wirkung auf daſſelbe; dagegen reagiren letztere unter Mitwirkung der Luft deſto kräftiger darauf, denn es wird dann Sauerſtoff abſorbirt, und eine braune Subſtanz bildet ſich.

Das Aceton löſt weniger Salze als der Weingeiſt auf. Auf Chlorcalcium wirkt es gar nicht ein. Die Schwefelſäure löſt es unter Wärmeentbindung auf; deſtillirt man das Gemenge, ſo erhält man kein beſonderes Produkt. Es ſcheint nach Liebig ſich eine eigenthümliche ſaure Verbindung zu bilden, wenn man die Schwefelſäure alſo auf das Aceton einwirken läßt.

Das mit Chlorkalk deſtillirte Aceton liefert ein beſonders Produkt, welches weiter unten als Chloroform näher betrachtet werden ſoll. Leitet man trocknes Chlorgas in Brenzeſſiggeiſt, ſo erwärmt ſich die Flüſſigkeit, giebt viel Salzſäure und färbt ſich gelblich grün oder gelb. Bald aber wird dieſe Reaction ſchwächer, und würde zuletzt gänzlich aufhören, wenn man die Flüſſigkeit, ſo lange man noch Chlor hineinſtrömen läßt, nicht nach und nach faſt bis zum Sieden erhitzte.

Mit konzentrirter Schwefelſäure gemengt, ſondert ſich aus dieſer Flüſſigkeit ein ölartiges Produkt ab, welches man dekantirt und über etwas Aetzkalk rectifizirt. Die neu erhaltene Subſtanz iſt ölig, ambrafärbig, ſchwerer als Waſſer, in welchem es ſich nicht auflöſt, und beſitzt einen ganz eigenthümlichen durchdringenden Geruch. Es hat ein ſpez. Gewicht von 1,33 und ſeine Miſchung wird durch folgende Formel ausgedrückt:

C^6	=	229,56	23,9
H^4	=	25,00	3,1
Ch^2	=	442,64	55,6
O	=	100,00	12,4
		797,20	100,0

Durch Kochen mit Salpeterſäure oder Salzſäure erhielt Chenevix aus dem Aceton beſondere Produkte, welche bisher noch nicht näher unterſucht worden ſind.

Bisher machte man vom Aceton noch keine Anwendung.

Cadets Liquor.

3010. Der rauchende Liquor von Cadet iſt ein Produkt, welches man durch Deſtillation eines Gemenges von arſenichter Säure und eſſigſaurem Kali erhält. Man mengt zu dem Endzweck gleiche Theile von beiden und deſtillirt ſie aus einer mit einem Vorſtoß verſehenen Retorte in eine mit Eis umgebene Vorlage. Dieſe muß mit einer Röhre verſehen ſeyn, welche die gleichzeitig ſich entwickelnden Gaſe in einen gut ziehendem Schornſtein ableitet. Alle Fugen müſſen ſorgfältig lutirt werden, und man muß ſich aufs Sorgfältigſte gegen die Gaſe oder Dämpfe zu verwahren ſuchen, welche während der Operation ſich entbinden.

Noch etwas unterhalb der Rothglühhitze reagiren beide Körper auf einander und liefern ſehr dicke Dämpfe, die wieder verſchwinden, ſo bald der Sauerſtoff der im Apparat befindlichen Luft abſorbirt worden.

Man erhält im Recipienten Waſſer, ein ſchweres Oel und fein zertheiltes Arſenik. In der Retorte bleibt kohlen-

ſaures Kali und metalliſches Arſenik. Die während der ganzen Operation ſich entbindenden Gaſe ſind Kohlenſäure, Kohlenoxyd, Arſenikwaſſerſtoff, Kohlenwaſſerſtoff.

Man ſchüttet die erhaltene Flüſſigkeit in einen Trichter, und läßt das ſich zu Boden ſetzende ſchwere Oel abfließen, ſo daß es vom Waſſer getrennt wird, und nun für ſich allein aus einer Glasretorte deſtillirt werden kann. Nach dieſer Deſtillation, welche ſehr vorſichtig geſchehen muß, bleibt das Arſenik in der Retorte zurück. Das erhaltene Deſtillationsprodukt enthält Waſſer, welches man durch Behandlung deſſelben mit Chlorcalcium davon entfernt.

Der Cadet'ſche Liquor iſt farblos, riecht höchſt widrig, und dieſer Geruch ſetzt ſich ſehr feſt an alle Stoffe. Die aus der Flüſſigkeit ſich entwickelnden Dämpfe ſind ſehr giftig und wirken äußerſt verderblich auf die thieriſche Oekonomie. Wenn man bei der Bereitung dieſes Produktes etwas davon einathmet, was kaum vermieden werden kann, ſo erregt dieß anhaltende Schmerzen im Unterleibe. An der Luft ſteigen dicke Dämpfe aus dieſer Flüſſigkeit auf, und wenn man einige Tropfen davon auf den Boden oder auf Papier fallen läßt, ſo entzünden ſie ſich. Bewahrt man ſie in einer ſchlecht verkorkten Flaſche auf, ſo kryſtalliſirt ſie nach einiger Zeit. An der Luft, wenn dieſe langſam auf ſie einwirken kann, verwandelt ſie ſich nach und nach in Eſſigſäure und arſenichte Säure. Chlorgas entzündet ſie auf der Stelle. Mit einer Chlorauflöſung zuſammengebracht, verwandelt ſie ſich in arſenichte Säure, Salzſäure und Eſſigſäure.

Dieſer Liquor ſcheint meinen Unterſuchungen zufolge, zu enthalten in 100 Th.: Kohlenſtoff 24,5, Waſſerſtoff 5,6, Arſenik 69,0, welche Miſchung der Formel $C^8 H^{12} As$ entſprechen würde. Ich betrachte jedoch dieſe Analyſe nicht als entſcheidend, weil es ſehr ſchwierig iſt, ſich vollkommen reine Stoffe zu verſchaffen.

Milchſäure.

Syn. Lat. Acidum lacticum. Franz. Acide lactique.

Scheele, Opusc. II., 101. — Bouillon-Lagrange, Gehlen allgem. J. d. Chem. IV., 560. — Fourcroy et Vauquelin, deſſelben

Journ. f. Chem. u. Phyſik II., 622. Berzelius Schweigg. J. X, 145. u. deſſen Lehrbuch IV, 576. — Braconnot, Ann. de Ch. LXXXVI, 84 et Ann. de Ch. et de Ph. L, 376. A. Vogel, Schweigg. J. XX, 425. — Corriol, Journ. de Pharm. XIX, 155 u. 373. — J. Gay-Lussac und Pelouze Ann. d. Ch. LII, 410.

3011. Die Milchſäure, welche Scheele in der Molke entdeckt und ſpäter Berzelius auch im Muskelfleiſch, im Blut und andern thieriſchen Flüſſigkeiten gefunden hatte, wurde von vielen Chemikern für Eſſigſäure gehalten, welche durch die Mitanweſenheit einer fixen organiſchen Subſtanz eine Veränderung erlitten haben ſollte. Um die Richtigkeit dieſer Anſicht zu prüfen, erhitzte Berzelius die Milchſäure bis zur dunkeln Rothglut, um die fremdartigen Stoffe zu zerſtören, die beigemengt ſeyn ſollten, während er nun gleichzeitig einen Strom Ammoniakgas darüber hinleitete. Er erhielt jedoch kein eſſigſaures Ammoniak. Dieſes Experiment bewies unwiderleglich, daß die Milchſäure keine ſchon gebildete Eſſigſäure enthält, und daß ſie ſonach kaum aus einer Verbindung dieſer Säure mit einer fixen Subſtanz beſtehen könne.

Bei der Bereitung der Milchſäure dampfte Scheele die Molke bis auf den achten Theil ihres Volums ein und ſchied durch Filtriren den noch vorhandenen Käs daraus ab; der in Auflöſung befindliche phosphorſaure Kalk wurde durch Aetzkalk gefällt und zuletzt die Säure vom Kalk wieder durch Oxalſäure geſchieden, die in hinreichender Menge zugeſetzt worden. Die klare Flüſſigkeit wurde nun zur Syrupskonſiſtenz eingedampft und die darin befindliche Säure von einigen mit vorhandenen Salzen durch Auflöſen in Alkohol gereinigt.

Berzelius erhielt die Milchſäure erſt ganz rein, wenn er die nach Scheele's Angabe dargeſtellte und in konzentrirtem Alkohol aufgelöſte Säure mit einer alkoholiſchen Auflöſung von Weinſteinſäure ſo lange verſetzte, bis ſich kein Niederſchlag von ſaurem weinſteinſaurem Kali mehr zeigte. Dieſe Miſchung blieb dann an einem kühlen Ort ein bis zwei Tage lang ſtehen, bis ſich alles abgeſetzt hatte. Der

Alkohol wurde hierauf abgedunſtet, der Rückſtand in Waſſer aufgenommen, und der Auflöſung ſo viel fein zerriebenes kohlenſaures Blei zugeſetzt, als ſie davon auflöſen konnte. Das erhaltene Bleiſalz wurde dann mit thieriſcher Kohle behandelt und hierauf durch Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt. Nachdem das im Ueberſchuß vorhandene Schwefelwaſſerſtoffgas wieder verjagt worden, fügte Berzelius friſch bereitetes, noch feuchtes Zinnoxydulhydrat hinzu und rührte das Gemenge von Zeit zu Zeit um. Nach einigen Tagen ſammelt man das gefällte baſiſch milchſaure Zinnoxydul, behandelt es durch Schwefelwaſſerſtoff und erhält ſo die reine Milchſäure. Ein beträchtlicher Theil dieſer Säure bleibt jedoch in der Auflöſung verbunden mit Zinnoxyd, welches ſich durch Einwirkung der Luft bildete.

Braconnot hat dieſe Säure auch in vielen ſauer gewordenen organiſchen Flüſſigkeiten gefunden und nannte ſie Nancyſäure *) (Acide nancéique). Sie bildet ſich durch ſaure Gährung in einem Gemenge von Waſſer und Reismehl, in dem Runkelrübenſafte, in der Brühe gekochter Bohnen, in einem Gemenge von Weitzenmehl und Waſſer und endlich, wie es ſcheint, unter vielen andern Umſtänden. Braconnot fand ſie ferner in der Lohbrühe, die ſich während dem Gerben erzeugt. Thomſon ſchlug vor, ihr den auf ihre Bildung ſich beziehenden Namen zymiſche **) Säure zu geben.

Soll dieſe Säure aus Flüſſigkeiten dargeſtellt werden, welche nur organiſche Subſtanzen enthalten, ſo koncentrirt Braconnot dieſelben bei gelinder Wärme und zuletzt im Marienbade bis die Subſtanz ſehr zähflüſſig erſcheint.

Auf dieſe Weiſe verflüchtigt man faſt alle Eſſigſäure. Man gießt nun Waſſer auf den Rückſtand und ſättigt die Säure durch kohlenſaures Zink, filtrirt nun, dampft die Flüſſigkeit ab und erhält beim Erkalten derſelben Kryſtalle von

*) Von Nancy dem Wohnorte Braconnots!

**) Von dem griechiſchen Wort ζυμη, Ferment.

A. u. E.

milchſaurem Zink, welche man durch Umkryſtalliſiren reinigt. Man fällt nun das Zinkſalz durch Baryt und den Baryt wiederum durch eine hinreichende Menge Schwefelſäure. Es bleibt ſo zuletzt reine Milchſäure übrig.

Zuweilen hat man Flüſſigkeiten, in welchen die Säure als milchſaures Salz vorhanden iſt, wie z. B. in der Lohbrühe, in der der gröſte Theil der feſten aufgelöſten Stoffe aus milchſaurem Kalk und Magneſia beſteht. Man klärt in dieſem Falle, die Lohbrühe mit Eiweiß, konzentrirt ſie dann bis zur Syrupskonſiſtenz und erhält beim Erkalten die genannten Salze kryſtalliſirt. Man reinigt ſie durch wiederholtes Auflöſen in wenig warmen Waſſers und preßt ſie dann in einem Leinentuch aus, nachdem ſie wieder erſtarrt ſind. Um die Reinigung zu vollenden, zerrührt man Thonerdehydrat in ihrer Auflöſung und mengt ſie mit thieriſcher Kohle; hierauf kocht man die Flüſſigkeit und filtrirt noch heiß. Die milchſaure Magneſia wird durch Kalkhydrat und der erhaltene milchſaure Kalk durch Oxalſäure zerſetzt, ſo daß zuletzt die Milchſäure frei zurückbleibt.

Corriol fand jüngſt, daß eine Infuſion von Brechnüſſen (Nux vomica), die einige Tage der Gährung überlaſſen worden, milchſauren Kalk abſetzt, den man nur nach und nach mit Waſſer und Alkohol behandeln darf, um ihn vollkommen weiß zu erhalten. Nach Corriol beträgt dieſes Salz 2 bis 3 Prozente vom Gewicht der Brechnüſſe; außerdem fand derſelbe Chemiker auch milchſaure Magneſia in denſelben. Beide Salze ließen ſich äuſſerſt leicht reinigen und lieferten eine Säure, welche bei der Sublimation ganz weiße und blättrige Kryſtalle gab, welche Eigenſchaft, nach Corriols ſpätern Beobachtungen überhaupt der Milchſäure eigenthümlich iſt.

3012. Braconnot hatte ſorgfältig die Behandlung des Runkelrübenſaftes ſtudirt und Pelouze u. J. Gay-Luſſac, denen wir die folgenden Thatſachen entnehmen, haben ſich ebenfalls ſeiner Methode bedient. Man läßt den Runkelrübenſaft in einer geheitzten Kammer ruhig ſtehen, deren Temperatur man beſtändig zwiſchen 25 und 30° zu erhalten ſucht. Nach einigen Tagen tritt eine ſtarke Gährung

in der ganzen Maſſe ein, wobei ſich viel Waſſerſtoff mit Kohlenwaſſerſtoff gemengt entbindet. Sobald der Saft ſeine erſte Leichtflüſſigkeit wieder erhalten hat und die Gährung beendigt iſt, was jedoch gewöhnlich erſt nach Verlauf von zwei Monaten der Fall iſt, dampft man die Flüſſigkeit bis zur Syrupdicke ab. Nun kryſtalliſirt aus derſelben, nach Braconnot's Beobachtung, viel Mannazucker, der, nachdem er mit wenig kaltem Waſſer ausgewaſchen und ausgedrückt worden, äußerſt rein iſt. Die Flüſſigkeit enthält auſſerdem auch Traubenzucker. Man behandelt nun die abgedunſtete Maſſe durch Alkohol, der die Milchſäure auflöſt und mehrere andere Stoffe niederſchlägt, die noch nicht näher unterſucht worden ſind; die alkoholiſche Auflöſung wird nun wieder mit Waſſer verſetzt, wodurch ein neuer Niederſchlag entſteht. Die Flüſſigkeit wird durch kohlenſaures Zink geſättigt, welches ebenfalls wieder einen Niederſchlag und zwar einen noch weit ſtärkern erzeugt, als die vorigen waren. Die Flüſſigkeit wird hierauf konzentrirt und man erhält daraus beim Erkalten kryſtalliſirtes milchſaures Zink; man ſammelt die Kryſtalle und erwärmt ſie mit Waſſer, dem man etwas thieriſche, zuvor mit Salzſäure behandelte Kohle zuſetzt. Hierauf filtrirt man die ſiedendheiße Auflöſung, aus welcher das milchſaure Zink in vollkommen weißen Kryſtallen beim Erkalten anſchießt. Dieſe Kryſtalle wäſcht man nachher mit kochendem Alkohol, in welchem ſie unauflöslich ſind.

Indem man ſie hierauf zuerſt mit Aetzbaryt und dann mit Schwefelſäure behandelt, erhält man die reine Milchſäure daraus, die man mit Hilfe der Luftpumpe konzentrirt. Endlich ſchüttelt man ſie noch mit Schwefeläther, der ſie auflöſt, um daraus noch Spuren einer flockigen Subſtanz abzuſcheiden, welche ungelöſt zurückbleibt. Die ſo dargeſtellte Säure iſt farblos; ſollte dieß aber nicht der Fall ſeyn, was nur dann ſtatt findet, wenn man milchſaures Zink von der letzten Kryſtalliſation genommen hat, ſo verwandelt man es in milchſauren Kalk, den man mit Waſſer und gereinigter thieriſcher Kohle kocht. Das Salz, was aus dieſen Auflöſungen beim Erkalten kryſtalliſirt, wird in kochenden Alkohol aufgelöſt, dann wieder in Waſſer aufgenom-

men und durch Oxalſäure zerſetzt. Die auf ſolche Weiſe gewonnene Säure iſt ſtets weiß und rein, und hält den Vergleich mit der ſublimirten aus.

3013. Die gehörig bereitete Milchſäure iſt farblos, geruchlos und hat einen ätzendſauren Geſchmack, der durch Zuſatz von Waſſer ſehr ſchnell gemildert wird. In Waſſer und Alkohol löſt ſie ſich in allen Verhältniſſen, im Aether dagegen nur in geringer Menge auf. Wird die wäßrige Auflöſung bei 100° ſo lange abgedunſtet, bis ſie nichts weiter verliert, ſo hinterläßt ſie eine ſyrupartige ſehr zerfließliche Maſſe. Konzentrit man ſie aber unter dem Rezipienten der Luftpumpe, ſo ſtellt ſie ſich als eine farbloſe Flüſſigkeit von Syrupkonſiſtenz dar, deren ſpezif. Gewicht bei 20,5° gleich 1,215 iſt.

Wird ſie mit konzentrirter Salpeterſäure gekocht, ſo verwandelt ſie ſich in Sauerkleeſäure. Zwei Tropfen dieſer Säure in ſiedend heiße Milch gebracht, machen dieſe auf der Stelle gerinnen; dagegen verändert ein größeres Quantum Milchſäure die kalte Milch nicht.

Auch das Eiweiß macht ſie gerinnen, ſelbſt wenn nur ſehr kleine Mengen denſelben zugeſetzt werden. Der phosphorſaure Kalk der Knochen wird ſchnell davon aufgelöſt, weshalb es Berzelius für ſehr wahrſcheinlich erachtet, daß dieſe Säure den phosphorſauren Kalk der Milch aufgelöſt enthält.

Kocht man eine Auflöſung von eſſigſaurem Kali mit Milchſäure, ſo entbindet ſich Eſſigſäure. Gießt man ſie in eine konzentrirte kalte Auflöſung von eſſigſaurer Magneſia, ſo entſteht in kurzer Zeit ein weißer körniger Niederſchlag von milchſaurer Magneſia, während die darüber ſtehende Flüſſigkeit ſtark nach Eſſig riecht. Es iſt dieß ein ſehr charakteriſtiſches Kennzeichen. Auch das eſſigſaure Zink wird gefällt, und in milchſaures Zink verwandelt, wenn man in eine konzentrirte Auflöſung deſſelben Milchſäure gießt. Dagegen wird das milchſaure Silber durch eſſigſaures Kali zerſetzt, und es ſetzt ſich eſſigſaures Silber in reichlicher Menge zu Boden.

Kalk-Baryt und Strontianwaſſer wird durch Milchſäure nicht getrübt. Unter allen Eigenſchaften der Milchſäure aber iſt die Fähigkeit, ſich ſublimiren zu laſſen, die am meiſten bemerkenswerthe, denn hieran allein läßt ſie ſich ſchon erkennen. Erhitzt man die ſyrupartige Säure, ſo wird ſie ſehr flüſſig, färbt ſich, liefert brennbares Gas, Eſſig, einen Kohlenrückſtand und ſehr viel weiße feſte kryſtalliſirte Milchſäure, die ſauer und bitter zugleich ſchmeckt.

Dieſe Säure wird dann zwiſchen feinem Fließpapier ausgedrückt und dadurch eine riechende ſie begleitende Subſtanz von ihr geſondert. In dieſem Zuſtand löst ſie ſich in ziemlicher Menge in kochendem Alkohol auf, und kryſtalliſirt daraus beim Erkalten in geſchobenen vierſeitigen ganz weißen Tafeln wieder. Nach Corriol löſt ſie ſich auch im Schwefeläther auf, und kryſtalliſirt daraus wieder. Dieſe Kryſtalle riechen nicht, ſchmecken ſauer, aber viel ſchwächer als die liquide Milchſäure, welche ohne Zweifel von ihrer geringen Löslichkeit herrührt; ſie ſchmelzen bei 107°, und die geſchmolzene Maſſe kocht erſt bei 252°, indem ſie weiße, zum Huſten reitzende Dämpfe verbreitet. Dieſe Dämpfe entzünden ſich auch und brennen mit blauer Flamme. Wird die Sublimation ſorgfältig geleitet, ſo geht alle Säure unverändert über und es bleibt durchaus kein Rückſtand.

Schmelzt man dieſe Säure etwas ſchnell in einer Glasröhre und ſchüttelt dieſe etwas, um die Kryſtalliſation zu ſtören, ſo ſchießt die Säure dennoch in ziemlich deutlichen Kryſtallen an. Dieſe löſen ſich ſehr langſam im Waſſer auf und können nicht wieder ſich aus der Auflöſung erzeugen, ſelbſt wenn man dieſe im luftleeren Raum konzentrirt. Die Flüſſigkeit bleibt klar, wird dick und hat dann das Anſehen der auf gewöhnliche Weiſe konzentrirten Milchſäure.

3014. Nach Pelouze und J. Gay-Luſſac wäre die kryſtalliſirte Milchſäure waſſerfrei und enthielte:

C^{12}	=	459,12	50,50
H^{8}	=	50,00	5,60
O^{4}	=	400,00	43,90
		909,12	100,00

Dieſe Chemiker haben ferner gefunden, daß die Milchſäure in den trocknen milchſauren Salzen noch zwei Atome Waſſer zurückhält, und dann entſpricht die Formel $C^{12}H^{8}O^{4}+H^{2}O$ ihrer Zuſammenſetzung, und in 100 Th. ſind 44,90 Kohlenſtoff, 6,11 Waſſerſtoff und 48,95 Sauerſtoff enthalten.

In dieſem waſſerhaltigen Zuſtande iſt ſie mit dem Rohrzucker iſomeriſch. Die ſyrupartige Milchſäure dagegen enthält vier Atome Waſſer und ihre Formel iſt dann $C^{12}H^{8}O^{4}+H^{4}O^{2}$ oder in 100 Th. enthält ſie 40,48 Kohlenſtoff, 6,62 Waſſerſtoff und 52,90 Sauerſtoff. Daraus folgt nun, daß die ſyrupartige Säure ein Atom Waſſer verliert, wenn ſie ſich mit Baſen verbindet, während dagegen die ſublimirte Säure ein Atom Waſſer bei der Salzbildung aufnimmt. Noch war es nicht möglich, ein milchſaures Salz durch Austrocknen ganz waſſerfrei zu machen, denn immer noch enthalten dieſe Salze 2 Atome Waſſer, die man ihnen nicht entziehen kann, ohne daß ſie ſich gänzlich zerſetzen. Das milchſaure Zink zum Beiſpiel, welches am beſten noch der Einwirkung der Wärme widerſteht, verlor bis zu 245° erhitzt, nicht mehr Waſſer als es ſchon bei 120° abgegeben hatte. Erſt bei 250° entläßt es wieder Waſſer, allein dann beginnt auch zugleich, indem es ſich ſchwärzt, eine Zerſetzung. Auch durch Austrocknen im luftleeren Raume erzielte man in dieſer Hinſicht kein beſſeres Reſultat, denn die milchſauren Salze verloren auf ſolche Weiſe ebenfalls nicht mehr Waſſer, als wenn ſie über dem Feuer unmittelbar ausgetrocknet wurden.

3015. Milchſaure Salze oder Lactate. Die neutralen milchſauren Salze ſind alle auflöslich und viele derſelben unkryſtalliſirbar.

Das milchſaure Kali und Natron deliquescirt und löſt ſich in Alkohol auf. Beide laſſen ſich in kryſtalliniſchen Maſſen darſtellen. Das milchſaure Ammoniak iſt ebenfalls zerfließlich. Der milchſaure Baryt und Kalk haben ein gummiähnliches Anſehen und deliquesciren nicht. Die Lactate von Thonerde, Eiſenoxyd und Kupferoxyd ſind gleichfalls unkryſtalliſirbar. Wir beſchreiben hier einige milchſaure Salze ausführlicher.

Milchſaurer Kalk. Er iſt weiß und braucht 21 Th. Waſſer von 19° C. zu ſeiner Auflöſung; im kochenden Waſſer iſt er ſehr leicht löslich, beim Erkalten der Löſung aber ſetzt ſich ein großer Theil wieder ab, entweder in Blumenkohl ähnlichen Maſſen, oder in ſehr kurzen weißen konzentriſch kryſtalliſirten Nadeln. Zuweilen kryſtalliſirt dieſes Salz ganz verworren und gleicht dann dem Traubenzucker. Er enthält 19,5 Proz. oder 6 Atome Kryſtallwaſſer. Heißer Alkohol löſt ziemlich viel davon auf. In der Hitze kommt er zuerſt in den wäßrigen und dann in den feurigen Fluß, und zerſetzt ſich endlich wie andere organiſche Salze. Es enthält dieſes Salz:

ausgetrocknet.			krystalliſirt.		
1 At. Milchſäure	909,12	oder 66,99	1 At. Milchſäure	909,12	46,8
1 At. Kalk	356,00	25,84	1 At. Kalk	356,00	18,3
2 At. Waſſer	112,50	8,17	12 At. Waſſer	675,00	34,9
	1377,62	100,0		1940,12	100,0

Dem kryſtalliſirten Salz laſſen ſich wieder 10 Atome Waſſer entziehen.

Milchſaure Magneſia. Wird die Auflöſung derſelben bei gelinder Wärme konzentrirt, ſo bildet ſie beim Erkalten körnige, im Sonnenlichte ſtark glänzende Kryſtalle. Gießt man Ammoniak zu aufgelöſter milchſaurer Magneſia, ſo wird dieſe zum Theil zerſetzt, der andere Antheil aber bildet mit dieſem Alkali ein in nadelförmigen Säulen kryſtalliſirendes Doppelſalz, welches an der Luft unverändert bleibt. Die milchſaure Magneſia enthält Kryſtalliſationswaſſer und verwittert an der Luft etwas. Von Waſſer bei 19° C. erfordert es 25 Theile zur Auflöſung. Man ſtellt es leicht durch doppelte Wahlverwandtſchaft dar. Es beſteht aus:

1 At. Milchſäure	909,12	56,20
1 At. Magneſia	258,35	15,97
8 At. Waſſer	450,00	27,83
	1617,47	100,0

3016. Milchſaures Mangan. Es kryſtalliſirt eben ſo leicht wie das milchſaure Kupfer, und zwar nach

Braconnot in vierſeitigen zweiflächig zugeſchärften Prismen, an denen zwei Flächen vorherrſchend breiter ſind, als die beiden andern. Die Farbe dieſes Salzes iſt entweder weiß oder blaß roſenroth; an der Luft wittert es aus. Es beſteht aus:

1 At. Milchſäure	909,12	oder	47,19
1 At. Manganoxydul	445,00		23,61
10 At. Waſſer	562,50		29,20
	1916,62		100,00

Milchſaures Eiſenoxydul. Die Milchſäure greift die Eiſenfeile ſehr lebhaft an; dabei entwickelt ſich Waſſerſtoff, und es bildet ſich milchſaures Eiſenoxydul, das in feinen vierſeitigen, wenig löslichen ſehr weißen Nadeln ſich abſetzt. An der Luft bleibt dieſes Salz eine Zeit lang unverändert, und ohne ſich höher zu oxydiren, allein die wäßrige Auflöſung deſſelben verwandelt ſich bald in ein Oxydſalz, wie dieß bei den übrigen Eiſenoxydulſalzen der Fall iſt. Es enthält 8 Atome Kryſtallwaſſer, und kann durchaus trocken wieder 6 Atome oder 19,2 Prozente davon verlieren.

Milchſaures Eiſenoxyd. Es iſt braun und zerfließlich.

Milchſaures Zinkoxyd iſt ein weißes in kaltem Waſſer wenig lösliches Salz. Es löſt ſich leichter in kochendem Waſſer auf und kryſtalliſirt in vierſeitigen Prismen, mit ſchief aufgeſetzten Abſtumpfungsflächen. Es enthält

1 At. Milchſäure	= 909,12	oder	59,62	100
1 At. Zinkoxyd	= 503,23		33,00	
2 At. Waſſer	= 112,50		7,38	
1 At. ausgetrocknetes Salz	1524,85		81,90	100
6 At. Waſſer	337,50		18,10	
1 At. kryſtalliſ. milchſ. Zink	1862,35			

Milchſaures Kobaltoxyd. Es iſt roſenfarb, in kryſtalliniſchen Körnern und wenig im Waſſer löslich. Sein Waſſergehalt beträgt 8 Atome, jedoch kann es hiervon 6 Atome oder 18,6 Prozente durch Austrocknen verlieren, und färbt ſich dann dunkler und ſchöner.

Milchſaures Nickeloxyd. Es iſt auflöslicher als das vorige, apfelgrün von Farbe, und kryſtalliſirt ſo verworren, daß man ſeine Form noch nicht genau hat beſtimmen können.

3017. Milchſaures Kupfer. Dieſes Salz iſt ſehr ſchön blau, kryſtalliſirt ſehr leicht in vierſeitigen Säulen, und verliert durch Auswittern 3 Atome Kryſtallwaſſer. Im Alkohol iſt es unlöslich. Bringt man Milchſäure mit Kupferoxydul zuſammen, ſo bildet ſich milchſaures Kupferoxydul, und metalliſches Kupfer ſcheidet ſich aus. Es enthält

1 At. Milchſäure	909,12	59,9	100
1 At. Kupferoxyd	495,69	32,6	
2 At. Waſſer	112,50	7,5	
ausgetr. milchſ. Kupferoxyd	1517,31	87,1	100
4 At. Waſſer	225,00	12,9	
	1742,31		

Milchſaures Blei. Das neutrale Salz kryſtalliſirt aus der bis zur Syrupsdicke konzentrirten Auflöſung in kleinen glänzenden luftbeſtändigen Körnern. Es iſt im Alkohol auflöslich und aus dieſer Auflöſung wird durch Ammoniakzuſatz oder durch Digeriren mit Bleioxyd ein baſiſches wenig lösliches Salz gefällt.

Dieſes baſiſche Salz iſt im Alkohol gar nicht, im kalten Waſſer wenig, im kochenden Waſſer aber ſehr leichtlöslich, aus welchem letztern es aber beim Erkalten als hellgelbes Pulver großentheils wieder herausfällt. Es brennt wie Zunder, ſchmeckt ſehr adſtringirend, reagirt alkaliſch auf die Pflanzenfarben und ſeine Auflöſung wird durch die Kohlenſäure der Luft getrübt.

Milchſaures Chromoxydul iſt ein unkryſtalliſirbares Salz.

3018. Milchſaures Queckſilber. Das Oxydulſalz iſt zerfließlich, der Alkohol löſt es auf, und zerſetzt es allmählig, indem er Aethergeruch annimmt, während ſich zugleich kohlenſaures Blei niederſchlägt. Das milchſaure Queckſilberoxyd dagegen iſt roth, deliqueszirt ebenfalls und kann

als kryſtalliniſches Pulver dargeſtellt werden, obſchon nicht ohne Schwierigkeiten, wegen ſeiner großen Löslichkeit.

3019. Milchſaures Silber. Iſt dieſes Salz nicht ganz rein, ſo trocknet es zur durchſcheinenden, weichen Maſſe ein, die grünlichgelb erſcheint, und ein braunes Pulver abſetzt, wenn ſie wieder in Waſſer aufgelöſt wird. Iſt es aber rein, ſo kryſtalliſirt es in ſehr feinen und langen ganz weißen Nadeln. Im Waſſer iſt es leicht löslich und dem Lichte ausgeſetzt, zerſetzt es ſich.

3020. Milchſaures Ammoniak kryſtalliſirt nicht. Einen Monat lang im trocknen luftleeren Raum aufbewahrt, hatte es die Konſiſtenz eines dicken Syrups.

Benzoeſäure.

Synon. Benzoeblumen. Benzoeſalz. Lat. Acidum benzoicum, flores benzoës. Franz. Acide benzoique.

Scheele, Opuseula II, 23. und Crell Neue Entd. III. 98. Lichtenſtein, Crell N. Entd. IV, 9. — Hermbſtädt, Crell Annalen 1785. II, 303. — Trommsdorff. ebendaſ. 1790. II, 203. Gieſe, Scherer J. VIII, 170 u. 259. — Fourcroy und Vauquelin, ebendaſ. II, 432. — Bucholz, Gehlen Journ. f. Chem. u. Phyſ. IX, 340. — Hiſinger, Scherer Ann. II, 37. — Berzelius, Gehlen N. allg. Journ. d. Chem. II, 277. — Lekanu und Serbat, Trommsdorff neues Journ. d. Pharm. VII, 2, 98. — Stoltze, Berl. Jahrb. d. Pharm. XXV. 1, 75. — Robiquet und Boutron Charlard, Ann. de Chem. et de Phys. XLIV, 352. und Fechner Rep. d. org. Ch. II, 124. — Liebig und Wöhler Poggend. Ann. XXVI, 325. oder Ann. der Pharm. III, 249. — Mitſcherlich, Poggend. Ann. XXIX, 231. — Peligot, Erdmann und Schweigger-Seidel Journ. III, 16.

3021. Die Geſchichte der Benzoeſäure bot den Chemikern vor einigen Jahren noch wenig Intereſſe dar, allein gegenwärtig verhält ſich dieß anders. Aus ihrer Dunkelheit hervorgezogen, wurde dieſe Säure der Gegenſtand äußerſt glücklicher Unterſuchungen, die zur Entdeckung von Geſetzen führten, welche ohne Zweifel ſpäter eine ſehr allgemeine Anwendung finden werden. Betrachtet man zugleich, daß die Benzoeſäure bei vielen Reactionen ſich bildet, und daß ſie

aber auch in vielen organiſchen Subſtanzen ſchon als fertiges Produkt ſich vorfindet, ſo iſt leicht begreiflich, daß das Studium dieſer Säure äußerſt wichtig für den Chemiker ſeyn muß.

Die Benzoeſäure ſcheint nicht allein im Benzoeharz von dem ſie ihren Namen hat, und woraus man ſie gewöhnlich bereitet, ſondern auch in andern Harzen oder Balſamen ſchon gebildet zu exiſtiren. Man will ſie auch in der Vanille, dem Steinklee (melilotus offic.), den Tonkobohnen und in dem Caſtoreum gefunden haben, doch wäre zu wünſchen, daß dieſe Beobachtungen erſt noch durch wiederholte Verſuche beſtätigt würden. Dagegen iſt es ausgemacht, daß dieſe Säure aus verſchiedenen organiſchen Verbindungen dargeſtellt werden kann.

Man braucht nur z. B. die von Liebig im Harn grasfreſſender Säugethiere aufgefundene eigenthümliche Säure, die er Hippurſäure nannte, ſo ſtark zu erhitzen, daß ſie ſich ſublimirt, ſo erhält man daraus Benzoeſäure und benzoeſauren Kalk. Die Hippurſäure kann ſich auch unter dem Einfluſſe der Säuren und Alkalien in Benzoeſäure verwandeln.

Benzoeſäure erhält man ferner durch Zerſetzung des Amygdalins mittelſt Salpeterſäure.

Die ſtarken Säuren erzeugen Benzoeſäure und Ammoniakſalze und die Alkalien liefern benzoeſaure Salze und Ammoniak, indem ſie auf das Benzamid einwirken.

Endlich, und dieß verdient am meiſten Beachtung, kann ſich das ätheriſche Bittermandelöl durch die oxydirende Wirkung der Luft oder eines andern ſauerſtoffhaltigen Körpers in Benzoeſäure verwandeln. Die Einwirkung erfolgt ſchon bei gewöhnlicher Temperatur und wird noch beſchleunigt durch Mitwirkung des direkten Sonnenlichts. Die Umwandlung iſt vollkommen und liefert hydratiſche Benzoeſäure, welche gerade ſo viel Waſſer enthält, als die ſublimirte zurückhält. Die Gegenwart einer Baſis begünſtigt die Verwandlung der Bittermandeleſſenz in Benzoeſäure ungemein, und wenn man ſie mit einem waſſerhaltigen Alkali unter Ausſchluß der

Luft erhitzt, ſo wird das Hydratwaſſer zerſetzt, und tritt ſeinen Sauerſtoff ab, während ſich reiner Waſſerſtoff entbindet.

Da die Erklärung dieſer Thatſachen die Kenntniß der Zuſammenſetzung der Bittermandeleſſenz, ſo wie die der Benzoeſäure vorausſetzt, ſo werden wir erſt weiter unten wieder darauf zurückkommen.

3022. Die Benzoeſäure lieferte bei der Analyſe folgende Reſultate:

waſſerfreie Säure.			Sublimirte Säure.		
28 At. Kohlenſtoff	1071,28	74,7	28 At. Kohlenſtoff	1071,28	69,25
10 At. Waſſerſtoff	62,50	4,3	12 At. Waſſerſtoff	75,00	4,86
3 At. Sauerſtoff	300,00	21,0	4 At. Sauerſtoff	400,00	25,89
	1433,78	100,0		1546,28	100,0

Die reine Benzoeſäure iſt geruch- und farblos; ſie ſchmeckt ſauer und eigenthümlich erwärmend. Bei 120° ſchmelzt und bei 245° kocht ſie. Schon bei mäßigem Feuer verflüchtigt ſie ſich, wenn ſie einem Luftzuge ausgeſetzt wird; ſelbſt bei gewöhnlicher Temperatur bildet ſie Dämpfe. Wird ſie ſublimirt, ſo giebt ſie lange prismatiſche ſeidenglänzende Nadeln.

Die Dichtigkeit ihres Dampfes beträgt ungefähr 4,27 nach meinen und Mitſcherlichs Verſuchen. Der Berechnung nach würde ſie 4,2602 ſeyn, wenn man annimmt, daß die Säure zuſammengeſetzt iſt aus

7 Vol. Kohlenſtoff	2,9512
3 Vol. Waſſerſtoff	0,2064
1 Vol. Sauerſtoff	1,1026
	4,2602

Das Waſſer löſt bei 100° $\frac{1}{12}$, bei gewöhnlicher Temperatur nur $\frac{1}{200}$ ſeines Gewichts auf. Die konzentrirte Auflöſung ſetzt beim Erkalten nadelförmige Kryſtalle ab. Im Alkohol iſt dieſe Säure viel auflöslicher; auch das Terpentinöl löſt ſie in der Kälte, beſonders leicht aber in der Wärme auf; wird die bei 100° geſättigte Auflöſung allmählig bis auf 10° abgekühlt, ſo erſtarrt ſie zur feſten Maſſe. Dieſe Säure löſt ſich ferner unverändert in Salpeterſäure und Schwefelſäure auf; von Chlor wird ſie ebenfalls nicht angegriffen.

3023. Die Benzoeſäure wird aus Benzoeharz bereitet, indem man dieſes gröblich zerſtößt, und in einer Schüſſel einer gelinden Hitze ausſetzt. Ueber die Schüſſel wird eine lange kegelförmige oben offene Tüte aus Pappdeckel geſtürzt. Gewöhnlich verklebt man die Fugen am Rande der Schüſſel, wo die Tüte dieſe berührt, mit geleimten Papierſtreifen, um das Entweichen der Säure zu verhindern. Die Benzoeſäure verflüchtigt und verdichtet ſich in äußerſt zarten Nadeln an den innern Wänden der Tüte. Von Zeit zu Zeit hebt man dieſe ab, um die Kryſtalle herauszunehmen. Soll die Operation gelingen, ſo muß man ſehr mäßig feuern; ſteigen keine weißen Dämpfe mehr auf, ſo iſt dieſelbe beendigt. Die alſo dargeſtellte Säure riecht ſehr ſtark und angenehm nach Benzoeharz. Dieſer Geruch rührt von einer öligen, flüchtigen Subſtanz her, die der Säure zugleich einen ſcharfen Geſchmack ertheilt, der um ſo ſtärker hervortritt, je ſchlechter das Feuer dirigirt worden iſt. Die Dämpfe dieſes Oels verbreiten ſich in der Luft, wenn Benzoeſäure durch Sublimation bereitet wird, und reitzen die Lunge zum Huſten. Beim medizíniſchen Gebrauch darf man dieſen Oelgehalt der Benzoeſäure nicht unbeachtet laſſen.

Will man die Benzoeſäure von allen anhängenden Unreinigkeiten befreien, ſo muß ſie mit konzentrirter Salpeterſäure gekocht werden, oder man giebt ſie in Waſſer und läßt einen Strom Chlorgas durchſtreichen; hierauf wird ſie in einem Glaskolben bei gelinder Hitze ſublimirt.

Die wohlfeilſte Bereitungsart der Benzoeſäure aus Benzoeharz iſt folgende: man kocht das pulveriſirte Harz mit Waſſer und Kalk aus; dadurch bildet ſich auflöslicher benzoeſaurer Kalk und eine aus Harz und Kalk beſtehende unlösliche Verbindung. Man filtrirt hierauf die Flüſſigkeit und fällt dann die Benzoeſäure durch Salzſäure.

Am meiſten Benzoeſäure wird nach Stoltze gewonnen, wenn man 1 Th. Benzoepulver in 3 Th. Alkohol auflöſt, und die Auflöſung genau mit kohlenſaurem Natron ſättigt, welches in einem Gemenge von 8 Th. Waſſer und 3 Th. Alkohol aufgelöſt iſt; man giebt nun noch 2 Theile Waſſer hinzu und deſtillirt den Alkohol ab. Die rückſtändige wäßrige

Flüſſigkeit wird abgegoſſen und hinterläßt einen harzigen Rückſtand; dieſer wird nun durch reines Waſſer vollends ausgewaſchen und die erhaltene Flüſſigkeit durch Schwefelſäure gefällt. Man erhält ſo 18 Prozente Benzoeſäure aus dem Harze, während man durch trockne Deſtillation nur ungefähr 13 Proz. gewinnt.

3024. Die Benzoeſäure wird auch aus dem Harne grasfreſſender Säugethiere, z. B. der Ochſen, Pferde, Elephanten ꝛc. gewonnen, indem man dieſen abdampft, die Hippurſäure durch Salzſäure fällt, und das erhaltene Produkt zerſetzt, indem man es mit Schwefelſäure erhitzt.

Die aus dem Harn bereitete Benzoeſäure hat ſtets einen eigenthümlichen Harngeruch, während die aus Benzoe dargeſtellte Säure immer nach dieſem Harz riecht. Man kann ſie auch durch Chlor oder Salpeterſäure reinigen, oder ihren üblen Geruch dadurch etwas verbergen, indem man ſie mit ungefähr $\frac{1}{20}$ ihres Gewichtes Benzoepulver deſtillirt.

Da das ätheriſche Bittermandelöl ſich im Kontakt mit der Luft in Benzoeſäure umwandelt, ſo kann man ſogar in in gewiſſen Fällen dieſe Eigenſchaft benützen, um ſich äuſſerſt leicht reine Benzoeſäure zu verſchaffen.

Die Benzoeſäure wird zuweilen, jedoch ſelten in der Medizin als Reitzmittel angewendet. Als auflösliches benzoeſaures Salz kann ſie, wie die Bernſteinſäure, bei Analyſen zur Scheidung des Mangans vom Eiſen gebraucht werden (S. Th. III. §. 1748.); auch zur Trennung des Eiſenoxyds vom Eiſenoxydul kann ſie auf gleiche Weiſe angewendet werden.

3025. Benzoeſaure Salze oder Benzoate (Benzoates). In den neutralen benzoeſauren Salzen enthält die Baſis den dritten Theil des in der Säure befindlichen Sauerſtoffs. Die Benzoeſäure bildet auch ſaure und baſiſche Salze, in welchen letzteren ſich die relative Anzahl der Säureatome zu der der Baſisatome wie 1 : 3 und wie 2 : 3 verhalten.

Im Allgemeinen hat die Benzoeſäure nur eine ſchwache Verwandtſchaft zu den Baſen; zuweilen wird ſchon beim Austrocknen ein Theil Säure aus den benzoeſauren Salzen verflüchtigt. Setzt man ſie einer ſtarken Hitze aus, ſo

ſchmelzen die der erſten Abtheilung und liefern eigenthümliche Produkte, welche den aus den eſſigſauren Salzen, durch gleiche Behandlung, erzeugten Subſtanzen höchſt ähnlich ſind, und weiter unten näher betrachtet werden ſollen. Gewöhnlich haben die Benzoate ein fettiges Anſehen.

Die Auflöſungen von benzoeſauren Salzen werden durch andere Säuren zerſetzt, und Benzoeſäure daraus gefällt; mit den Eiſenoxydſalzen geben ſie ziegelrothe Niederſchläge.

3026. Benzoeſaures Kali. Dieſes Salz iſt zerfließlich und im Waſſer ſo wie in Alkohol löslich, und ſchmeckt ſcharf und ſalzig.

Benzoeſaures Natron. Es bildet nadelförmige Kryſtalle, welche verwittern und im Waſſer leicht aber im Alkohol ſchwer löslich ſind. Es ſchmeckt ſüßlich ſtechend.

Benzoeſaurer Kalk. Man erhält ihn, indem man Benzoepulver mit ſehr fein pulveriſirter Kreide digerirt. Es iſt im Waſſer löslich und kryſtalliſirt in glänzenden Nadeln. Dieſes Salz verwittert in trockner Luft und hat einen ſcharfen und ſüßlichen Geſchmack.

3027. Benzoeſaures Manganoxydul. Es kryſtalliſirt in zarten, farbloſen und luftbeſtändigen Nadeln. Zu ſeiner Auflöſung bedarf es 20 Theile kaltes und viel weniger kochendes Waſſer. Auch im Alkohol iſt es auflöslich.

Benzoeſaures Eiſen. Das Oxydulſalz bildet verwitterbare Nadeln, welche im Waſſer und Alkohol auflöslich ſind.

Das Oxydſalz iſt unlöslich im Waſſer und fällt als röthlich gelbes Pulver aus den Auflöſungen und zwar noch viel voluminöſer als das durch Ammoniak gefällte Eiſenoxyd. Auf die Unauflöslichkeit dieſes benzoeſauren Salzes gründet ſich die Scheidung des Eiſenoxydes von mehrern andern Oxyden, wie z. B. vom Mangan-, Nickel- und Zinkoxyd, ja ſelbſt vom Eiſenoxydul, welche mit jenem zugleich in Auflöſung ſich befinden, und durch Zugabe eines auflöslichen ganz neutralen bezoeſauren Salzes davon geſchieden werden können. Nach Hiſinger, welcher dieſe Scheidungsart zuerſt empfahl, wird das benzoeſaure Eiſenoxyd durch kochendes Waſſer zer-

ſetzt, in ein unlösliches baſiſches und lösliches ſaures Salz; man darf daher den Niederſchlag nur mit kaltem Waſſer waſchen. Will man das große Volum des Niederſchlags etwas vermindern, ſo darf man nur Ammoniak darauf gießen, welches ihm dem größten Theil ſeiner Säure entzieht, und ihn dunkler färbt.

Das ſaure bezoeſaure Eiſenoxyd iſt löslich und kryſtalliſirt durch Abdampfen.

Benzoeſaures Zinn. Dieſes Salz iſt im Waſſer wenig löslich.

Benzoeſaures Zink bildet verwitterbare Nadeln, welche im Waſſer und in Alkohol auflöslich ſind.

Benzoeſaures Nickel. Es ſind blättrige blaßgrüne Kryſtalle, welche an der Luft verwittern und im Waſſer ſo wie im Alkohol ſich leicht auflöſen.

3028. Benzoeſaures Spießglanzoxyd. Es bildet weiße, blätterige Kryſtalle, welche luftbeſtändig ſind, und ſich im Waſſer und Alkohol auflöſen.

Benzoeſaures Kupferoxyd. Dieſes Salz erſcheint in dunkelgrünen Kryſtallen, welche im Waſſer ſehr wenig löslich, im Alkohol aber ganz unlöslich ſind.

Benzoeſaures Blei. Es bildet blättrige, luftbeſtändige Kryſtalle, welche im Waſſer leicht löslich ſind, und auch vom Alkohol noch aufgenommen werden. In der Hitze verlieren ſie die Hälfte ihres Waſſergehaltes, halten aber dann die andere Hälfte hartnäckig zurück; es ſchmilzt endlich und zerſetzt ſich zuletzt bei noch höher geſteigerten Hitzgraden. Das kryſtalliſirte benzoeſaure Blei enthält:

1 At. Benzoeſäure	1433,78	46,95
1 At. Bleioxyd	1394,60	45,67
4 At. Waſſer	225,00	7,38
	3050,38	100,00

Wird das Salz mit Ammoniak zuſammengebracht, ſo verwandelt es ſich in Drittel benzoeſaures Blei.

3029. Benzoeſaures Silber. Man erhält es durch doppelte Wahlverwandtſchaft und das alſo bereitete Salz erſcheint kryſtalliniſch, wenn man es in heißem Waſſer zerrührt; ja in einer hinreichenden Menge Waſſers würde es

ſich ſogar auflöſen. Es bildet längliche glänzende Blättchen, welche kein Waſſer enthalten. Im Feuer ſchmilzt es unter Aufblähen, zerſetzt ſich und hinterläßt reines Silber. Es beſteht aus:

1 At. Benzoeſäure . . .	1433,78	49,70
1 At. Silberoxyd	1450,60	50,30
	2884,38	100,00

Benzon.

3030. Deſtillirt man benzoeſauren Kalk, ſo erzeugt ſich nahe beim Rothglühen deſſelben ein braunes, ſchweres Oel, welches überdeſtillirt; als Rückſtand bleibt dann kohlenſaurer Kalk. Das übergegangene Oel enthält Benzon, Doppelt-Kohlenwaſſerſtoff und Naphtalin.

Um den Doppelt-Kohlenwaſſerſtoff abzuſcheiden, erwärmt man das Deſtillationsprodukt längere Zeit im Waſſerbad; der Kohlenwaſſerſtoff, welcher bei 86° kocht, verflüchtigt ſich dann. Wird nichts mehr abgeſchieden, ſo ſetzt man die Deſtillation über freiem Feuer fort, und erhält dann bald Waſſer, und ein minder dunkelfärbiges aber ſchwereres Oel, als das rohe Deſtillationsprodukt war, welches wenigſtens erſt bei 250° kocht. Es iſt dieß im Gemenge von Benzon und Naphtalin. Die letztere Subſtanz kann man zwar nicht vollſtändig, aber doch wenigſtens gröſtentheils abſcheiden, wenn man dieß Oel längere Zeit einer Kälte von 20° ausſetzt, das Naphtalin kryſtalliſirt und das Benzon, welches liquid bleibt, läßt ſich leicht mittelſt eines kleinen gläſernen Stechhebers (Pipette) herausheben.

Das Benzon iſt ein nicht ſonderlich dickes Oel, welches im reinen Zuſtand farblos, gewöhnlich aber gelblich erſcheint; es riecht brenzlich, aber nicht unangenehm, iſt leichter als Waſſer und kocht erſt bei einer Temperatur, die 250° noch überſteigt, und erfordert hierzu alſo einen höheren Hitzgrad als die Benzoeſäure.

Es widerſteht der Einwirkung der Salpeterſäure und des Kali's, die Schwefelſäure aber färbt es, ſelbſt in der Kälte, braun und zerſetzt es vollſtändig. Das Chlor bildet mit ihm, ſelbſt im gewöhnlichen Tageslichte, Salzſäure und ein kryſtalliſirtes Produkt.

Das Benzon enthält:

C^{26}	—	994,7	86,5
H^{10}	—	62,5	5,4
O	—	100,0	8,1
		1157,2	100,0

Es leuchtet von ſelbſt ein, daß die Reaction, welche den benzoeſauren Kalk in Benzon verwandelt, genau dieſelbe iſt, welche den eſſigſauren Kalk in Aceton umwandelt; denn ſetzt man

$C^{28}H^{10}O^{3} + CaO$ oder benzoeſauren Kalk
und zieht davon ab $C^{2}\quad O^{2} + CaO$ oder kohlenſauren Kalk

ſo bleibt $C^{26}H^{10}O$ . . . . . oder Benzon.

Die Erzeugung des Naphtalins, welches das Benzon begleitet, iſt leicht erklärlich. Nehmen wir z. B. an, daß das der Einwirkung des Kalkes ausgeſetzte Benzon den noch übrigen Sauerſtoff verliert, indem dieſer zur Bildung der Kohlenſäure dient, ſo hat man

$C^{26}H^{10}O$ oder Benzon
$C\quad O$ — Kohlenſäure

$C^{25}H^{10}$ oder Naphtalin

Die Bildung des Doppelt-Kohlenwaſſerſtoffs iſt nicht minder leicht erklärlich. Da der benzoeſaure Kalk Waſſer enthält, ſo iſt anzunehmen, daß dieſes Waſſer bei der Reaction mitwirkt. Man hat demnach

$C^{28}H^{10}O^{3} + H^{2}O$
welche verlieren $C^{4}\quad O^{3}\quad O = C^{4}O^{4}$ oder Kohlenſäure

es bleibt dann $C^{24}H^{10} + H^{2} = C^{24}H^{12}$ oder Doppelt-Kohlenwaſſerſtoff.

Alle dieſe Thatſachen wurden von Peligot beobachtet. Mitſcherlich hat gleichzeitig gefunden, daß durch Deſtillation der Benzoeſäure mit dem drei- oder vierfachen Gewicht gelöſchten Kalk's reiner Doppelt-Kohlenwaſſerſtoff *)

*) Mitſcherlich nennt dieſen Doppeltkohlenwaſſerſtoff Benzin. Es iſt eine klare farbloſe Flüſſigkeit von einem eigenthümlichen, angenehmen ätheriſchen

gebildet wird, was nach dem Vorhererwähnten keiner weitern Erklärung bedarf.

B e n z o y l.

3031. **B e n z o y l** nannten **L i e b i g** und **W ö h l e r** ein noch hypothetiſches Radikal, welches ich dem Kohlenoxyd vergleiche, mit dem es in ſeinen Hauptreactionen viel Aehnlichkeit hat. Es würde beſtehen aus

$$C^{28}H^{10}O^{2}$$

Obſchon die Exiſtenz eines ſolchen Radikals noch nicht erwieſen iſt, ſo werden die folgenden Thatſachen doch ſehr leicht erklärlich, wenn wir dieſe Annahme unverändert gelten laſſen.

Das reine Benzoyl iſt noch nicht dargeſtellt worden.*) Seine Verbindung mit Waſſerſtoff exiſtirt in dem ätheriſchen Oele der bittern Mandel oder des Kirſchlorbeers verbunden mit Blauſäure, welche darin in conſtantem Verhältniß vorhanden iſt. Man ſucht zuerſt dieſe Waſſerſtoffverbindung ſich zu verſchaffen, weil mit deren Hülfe alle übrigen Benzoylverbindungen ſich darſtellen laſſen.

Geruche; es hat ein ſpecif. Gewicht von 0,85 und kocht bei 86 Graden. In Eis geſtellt wird es feſt und bildet eine kryſtalliniſche Maſſe, welche bei 7 Grad wieder liquid wird. In Alkohol und Aether löſt es ſich leicht, aber im Waſſer nur ſehr wenig auf. Von konzentrirter Schwefelſäure und andern ſtarken Säuren wird es nicht verändert, und kann ſelbſt mit denſelben deſtillirt werden. Das Benzin beſteht aus 92,46 Kohlenſtoff und 7,55 Waſſerſtoff und bildet eigenthümliche Verbindungen, wenn man es mit waſſerfreier Schwefelſäure, rauchender Salpeterſäure ꝛc. zuſammenbringt. (S. **M i t ſ c h e r l i c h s** Lehrbuch d. Chemie, 2te Aufl. Bd. I. S. 661.)

A. u. E.

*) Neuerlichſt hat **L a u r e n t** das Benzoyl wirklich iſolirt dargeſtellt, und zwar aus einer harzigen Subſtanz, die bei Deſtillation des Bittermandelöls erhalten wurde. Dieſe Harzſubſtanz zeigte ſich nur ein einziges Mal und zwar in der Vorlage, als man bei Rektifikation des Bittermandelöls Brunnenwaſſer ſtatt Seinewaſſer anwendete.

L a u r e n t hat darin drei Subſtanzen gefunden, und zwar ein Oel, welches Bittermandelöl enthält, dann Benzoin und einen neuen kryſtalliniſchen Körper, das **B e n z i m i d**, welches dem Benzamid (3038) ähnlich zuſammengeſetzt iſt. Betrachtet man nämlich das Benzamid, ſeiner Miſchung nach,

3032. **Benzoyl-Waſſerſtoff.** Das ätheriſche Oel des Kirſchlorbeers und der bittern Mandeln iſt folgendermaſſen zuſammengeſetzt:

$$(C^{28}H^{10}O^{2}H^{2}) + CAz^{\frac{1}{2}}H^{\frac{1}{2}}$$

Der letzte Ausdruck dieſer Formel iſt Blauſäure, welche man abſcheiden muß. Gewöhnlich wendet man Bittermandelöl an. Man miſcht dieſes Oel mit Kalihydrat und einer Auflöſung von Eiſenchlorür; nachdem das Gemenge ſtark geſchüttelt worden iſt, wird es deſtillirt. Alles Oel geht mit dem Waſſer über, iſt aber nun gänzlich von Blauſäure gereinigt. Man ſcheidet es mittelſt einer Pipette und rectificirt das Oel aufs Neue mit friſchausgeglühtem, gelöſchtem Kalk. Das auf ſolche Weiſe erhaltene und von Waſſer und Blauſäure oder auch Benzoeſäure befreite Oel iſt vollkommen farblos und klar. Es iſt Benzoyl-Waſſerſtoff; es bricht das Licht ſtark, unterſcheidet ſich, dem Geruche nach, wenig von dem urſprünglichen Oel, und beſitzt einen brennenden gewürzhaften Geſchmack. Sein ſpezifiſches Gewicht iſt 1,043 und ſein Siedepunkt überſteigt noch 200°. Es entzündet ſich leicht und brennt mit weißer rußender Flamme.

Leitet man es durch eine rothglühende Glasröhre, ſo zerſetzt es ſich nicht. An der Luft, ſo wie im feuchten oder trockenen Sauerſtoff verwandelt es ſich vollſtändig in kryſtalliſirte Benzoeſäure; dieſe Umwandlung erfolgt noch ſchneller unter Mitwirkung des Sonnenlichtes, indem ſie ſchon nach einigen Augenblicken beginnt. An der Luft und bei Ein-

---

entſprechend dem neutralen benzoeſauren Ammoniak, ſo entſpricht das Benzimid dem ſauren benzoeſauren Ammoniak.

Das Benzoyl wurde iſolirt dargeſtellt, indem **Laurent** Chlorgas in geſchmolzenes Benzoin ſtrömen ließ. Es bildete ſich Salzſäure und Benzoyl. Dieſes beſitzt folgende Eigenſchaften: es iſt gelblich, geruch- und geſchmacklos ſchmelzbar und verflücht ſich unzerſetzt. Zwiſchen 90 und 92 Grad erſtarrt die geſchmolzene Subſtanz zu einer feſten faſerigen Maſſe, die unlöslich in Waſſer, leichtlöslich aber im Alkohol und Aether iſt. Es entzündet ſich, auf einem Platinblech erhitzt, und brennt mit rother, rußender Flamme.

Bei der Zerlegung ſtimmte das Reſultat ganz mit der aus den Benzoylverbindungen früher ſchon berechneten Zuſammenſetzung überein. (S. Poggendorffs Annalen, Bd. 36. 497. A. u. E.

wirkung des Waſſers und Kali's erhält man benzoeſaures Kali. Stellt man dieſen Verſuch über Queckſilber an, ſo beweiſt das Aufſteigen des Metalls, daß Sauerſtoff abſorbirt wird.

Durch die waſſerfreien Alkalien wird es nicht verändert; die Hydrate derſelben aber verhalten ſich ganz verſchieden dagegen. Erhitzt man es bei Ausſchluß der Luft mit Kalihydrat, ſo bildet ſich benzoeſaures Kali, und reines Waſſerſtoffgas entbindet ſich. Bringt man den Benzoyl-Waſſerſtoff mit einer Auflöſung des Kali's in Alkohol, oder mit abſolutem Alkohol, welcher mit Ammoniakgas geſättigt worden iſt, zuſammen, ſo löſt es ſich ſchnell darin auf und es bildet ſich bei verhindertem Luftzutritt ein bezoeſaures Salz, welches in kryſtalliniſchen Blättchen niederfällt, ſobald man das Kali hinzugiebt. Gießt man Waſſer darauf, ſo löſt ſich das Salz auf, und es ſcheidet ſich ein ölartiger Körper aus, der noch nicht näher unterſucht worden iſt.

Der Benzoyl-Waſſerſtoff löſt ſich unverändert in concentrirter Salpeterſäure und Schwefelſäure auf. Erhitzt man die letztere Auflöſung, ſo wird ſie purpurroth, dann ſchwarz und entbindet endlich ſchweflichte Säure.

Chlor und Brom wirken gleichfalls auf dieſen Körper, und bilden neue Verbindungen damit. Der Benzoyl-Waſſerſtoff beſteht aus

C^{28}	—	1071,28	79,57
H^{12}	—	75,00	5,56
O^{2}	—	200,00	14,87
		1346,28	100,00

3033. Chlorbenzoyl. Läßt man trocknes Chlorgas durch Benzoyl-Waſſerſtoff ſtreichen, ſo erhitzt ſich die Flüſſigkeit ſtark; es findet eine Gasabſorbtion und Entbindung von Salzſäure ſtatt. Sobald die Bildung der Salzſäure langſamer vor ſich geht, ſo färbt ſich die Flüſſigkeit gelb, in Folge des in der Auflöſung bleibenden Chlors; durch einfaches Kochen aber läßt ſich der Gasüberſchuß wieder verjagen. Wenn gleich man die Flüſſigkeit kochen läßt, und der Gasſtrom noch hineinſtreicht, ſo tritt doch ein Zeitpunkt

ein, in welchem die Entbindung der Salzſäure aufhört; das Chlorbenzoyl bleibt nun rein in dem Gefäße zurück.

Dieſe Chlorverbindung iſt eine waſſerhelle Flüſſigkeit von 1,196 ſpecifiſchem Gewicht. Sie hat einen eigenthümlichen, auſſerordentlich durchdringenden Geruch, welcher die Augen ſtark reizt, und dem Rettiggeruche ähnelt. Sie ſiedet erſt bei höheren Hitzgraden, iſt entzündlich und brennt mit rußender Flamme, die am Rande grün erſcheint.

Anfänglich fällt dieſes Chlorid im Waſſer zu Boden, ohne ſich aufzulöſen; nach längerer Zeit aber, oder wenn es gekocht wird, zerſetzt es ſich jedoch gänzlich, indem es kryſtalliſirte Benzoeſäure und Salzſäure liefert. Dieſelbe Zerſetzung erleidet es, wenn man es längere Zeit feuchter Luft ausſetzt. Läßt man einen Strom von Chlorgas in ein Gemenge von Benzoyl-Waſſerſtoff und Waſſer treten, ſo verſchwindet das Oel und es bleibt eine kryſtalliniſche Maſſe von Benzoeſäure zurück.

Das Chlorbenzoyl kann über waſſerfreien Baryt oder Kalk unverändert deſtillirt werden. Mit einem Alkali und Waſſer erhitzt, verwandelt es ſich ſchnell in Chlormetall und benzoeſaures Kali. Es enthält dieſes Chlorid:

28 At. Kohlenſtoff	1070,18	60,02
10 At. Waſſerſtoff	62,50	3,51
2 At. Sauerſtoff	200,00	11,55
2 At. Chlor	442,64	24,92
	1775,32	100,00

Das Chlorbenzoyl löſt unter Mitwirkung der Wärme Phosphor und Schwefel auf, welche Körper beim Erkalten wieder daraus kryſtalliſiren. Es miſcht ſich in allen Verhältniſſen mit Schwefelkohlenſtoff, ohne darauf zu reagiren; mit ſtarrem Chlorphosphor in Berührung gebracht, erhitzt es ſich ſtark, erzeugt flüſſigen Chlorphosphor und einen ölartigen Körper von durchdringendem Geruch, der noch nicht näher unterſucht worden iſt.

Das Chlorbenzoyl miſcht ſich ferner in jedem Verhältniß mit Alkohol. Das Gemenge erhitzt ſich nach und nach,

und nach einigen Minuten wird die Hitze ſo ſtark, daß die Flüſſigkeit kocht, und dicke Nebel von Salzſäure ausſtößt. Fügt man nach beendigter Reaction Waſſer hinzu, ſo ſcheidet ſich Benzoeäther ab, deſſen Bildung ſehr leicht erklärlich iſt.

Behandelt man das Chlorbenzoyl mit einem Bromid, Jodid, Sulphurid oder Cyanid, ſo findet ein Austauſch der Beſtandtheile ſtatt; es bildet ſich einerſeits Chlormetall und andererſeits eine Verbindung von Benzoyl mit Brom, Jod, Schwefel oder Cyan, und dieſe iſt dann dem Chlorbenzoyl ähnlich zuſammengeſetzt.

3034. Brombenzoyl. Es bildet ſich dieſe Verbindung unmittelbar, wenn man Benzoyl=Waſſerſtoff mit Brom mengt. Das Gemenge erhitzt ſich und entbindet dicke Nebel von Bromwaſſerſtoffſäure; durch Erwärmen läßt ſich dieſe, ſo wie das überſchüſſige Brom leicht austreiben. Dieſes Bromid bildet eine weiche, bey gewöhnlicher Temperatur halbflüſſige Maſſe, in der ſich große kryſtalliniſche, bräunlich gefärbte Nadeln befinden. Es ſchmelzt ſchon bei gelinder Wärme zu einer braungelben Flüſſigkeit, und riecht faſt wie das Chlorid, aber viel ſchwächer und etwas gewürzhaft. An der Luft raucht es ſchwach; durch Erhitzen aber entwickeln ſich ſehr dichte Dämpfe. Es iſt entzündlich und brennt mit heller rußender Flamme.

Vom Waſſer wird es langſam zerſetzt. Erhitzt man es in dieſer Flüſſigkeit, ſo behält es das Anſehen eines bräunlichen Oels, und erſt nach lange fortgeſetztem Kochen zerſetzt es ſich in Bromwaſſerſtoff= und Benzoeſäure; es löſt ſich leicht in Alkohol und Aether auf, ohne zerſetzt zu werden. Durch Abdampfen läßt es ſich daraus wieder als kryſtalliniſche Maſſe abſcheiden. Dieſes Bromid muß beſtehen aus:

C^{28}	—	1071,28	46,34
H^{10}	—	62,50	2,70
O^{2}	—	200,00	8,65
Br^{2}	—	978,30	42,31
		2312,08	100,00

3035. Jodbenzoyl. Dieſe Verbindung ſcheint nicht durch unmittelbare Einwirkung des Jods auf Benzoyl-Waſſerſtoff dargeſtellt werden zu können; aber man erhält es leicht, wenn man Jodkalium mit Chlorbenzoyl erhitzt. Es deſtillirt als braune Flüſſigkeit, welche beim Erkalten eine kryſtalliniſche Maſſe von gleicher Farbe bildet. Die Auflöſung hält ſtets überſchüſſiges Jod zurück. Im reinen Zuſtand iſt es farblos, kryſtalliſirt in Tafeln und ſchmilzt leicht; es zerſetzt ſich hierbei jedoch, indem es etwas Jod entbindet. Es wirkt aufs Waſſer und den Alkohol, wie die vorige Verbindung und hat auch hinſichtlich ſeiner Brennbarkeit, und ſeinem Geruche nach große Aehnlichkeit mit der vorigen Verbindung. Dieſes Jodid muß enthalten:

C^{28}	—	1071,28	36,77
H^{10}	—	62,50	2,14
O^{2}	—	200,00	6,86
I^{2}	—	1579,50	54,23
		2913,28	100,00

3036. Schwefelbenzoyl. Man erhält es durch Deſtillation des Chlorbenzoyls mit fein pulveriſirtem Schwefelblei. Es erſcheint als ein Oel, welches zu einer weichen, gelben kryſtalliniſchen Maſſe erſtarrt, und einen unangenehmen Geruch beſitzt, der an den Schwefel erinnert. Durch Kochen mit Waſſer ſcheint es nicht zerſetzt zu werden; behandelt man es aber mit einer kochenden Aetzkaliauflöſung, ſo verwandelt es ſich endlich, jedoch ſehr langſam, in benzoeſaures Kali und Schwefelkalium. Es iſt entzündlich, brennt mit heller, rußender Flamme und bildet dabei ſchweflichte Säure; durch Alkohol wird es nicht zerſetzt.

Das Schwefelbenzoyl muß beſtehen aus:

C^{28}	—	1071,28	69,77
H^{10}	—	62,50	4,06
O^{2}	—	200,00	13,03
S	—	201,16	13,14
		1534,94	100,00

3037. Cyanbenzoyl. Der Benzoyl-Waſſerſtoff kann eine gewiſſe Menge Cyan auflöſen und deſſen Geruch anneh-

men, allein es bildet ſich hierdurch kein Cyanid deſſelben. Man erhält dieß nur, wenn Chlorbenzoyl über Cyanqueckſilber deſtillirt wird. Die erzeugte Verbindung verflüchtigt ſich in Form eines goldgelben Oels und in der Retorte bleibt dann Chlorqueckſilber zurück. Das Cyanbenzoyl im reinen, rectifizirten Zuſtande iſt ein farbloſes Liquidum, welches ſich aber ſchnell wieder gelb färbt. Sein ſcharfer und durchdringender Geruch reizt die Augen zu Thränen; es hat eine entfernte Aehnlichkeit mit dem Geruche des Zimmtöls. Sein Geſchmack iſt beiſſend, ſüßlich, und erinnert zuletzt an den der Blauſäure.

Es iſt ſchwerer als Waſſer und ſetzt ſich am Boden dieſer Flüſſigkeit, gleich einem Oele, ab; verwandelt ſich aber ſchnell darin in Benzoeſäure und Blauſäure. Bringt man einen Tropfen davon auf die Oberfläche des Waſſers, wo man ihn zu erhalten ſucht, ſo findet man dieſen den anderen Tag in ſtrahlige Kryſtalle von Benzoeſäure verwandelt. Kocht man es mit Waſſer, ſo verwandelt es ſich ſchnell in Benzoeſäure und Blauſäure. Es entzündet ſich leicht, und brennt mit weißer, ſtark rußender Flamme. Es muß enthalten:

C^{32}	—	1224,32	73,05
H^{12}	—	75,00	4,47
O^{2}	—	200,00	11,93
Az^{2}	—	177,02	10,55
		1676,34	100,00

Benzamid.

3038. Läßt man über reines Chlorbenzoyl trockenes Ammoniakgas ſtreichen, ſo findet eine ſtarke Erhitzung ſtatt, das Gas wird abſorbirt und die Flüſſigkeit verwandelt ſich in eine weiſſe ſtarre Maſſe, welche aus einem Gemenge von Ammoniakſalz und einem neuen Körper beſteht, den Liebig und Wöhler Benzamid nannten, wegen ſeiner großen Aehnlichkeit mit dem Oxamid.

Das Chlorbenzoyl läßt ſich nur ſchwierig mit Ammoniakgas vollſtändig ſättigen, weil die ſich, ſogleich im Anfang der Operation, bildende ſtarre Maſſe die übrige Flüſſigkeit

nicht mit dem Ammoniak in Berührung kommen läßt. Man muß deshalb die Maſſe wiederholt aus dem Gefäße nehmen, ſie auspreſſen, um dann aufs Neue den noch unberührten Theil der Wirkung des Gaſes auszuſetzen.

Um das Benzamid rein darzuſtellen, wäſcht man zuerſt die erhaltene weiße Maſſe mit kaltem Waſſer und löſt dann das rückſtändige Benzamid in heißem Waſſer auf, aus welchem es beim Erkalten wieder kryſtalliſirt. Hat man das Ammoniakgas nicht durch Kalihydrat vollkommen getrocknet, ſo bildet das feuchte Gas mit dem Chlorbenzoyl eine entſprechende Menge benzoeſaures Ammoniak, und man erhält dann weniger Benzamid.

Hat man das Chlorbenzoyl nicht vollkommen mit Ammoniak geſättigt, ſo zerſetzt ſich das gebildete Benzamid in heißem Waſſer entweder theilweiſe oder gänzlich, je nach der Menge von Chlorbenzoyl, welche frei blieb, ſo wie nach der Menge Salzſäure und Benzoeſäure, welche daraus hervorgehen.

Enthält endlich das angewendete Chlorbenzoyl noch etwas Chlor aufgelöſt, ſo bildet das Ammoniak einen öligen Körper von aromatiſchem Geruche, der dem des Bittermandelöls ähnlich iſt. Das Benzamid, welches man erhält, ſchmilzt noch ehe es ſich im warmen Waſſer auflöſt, gleich einem Oel. Es ſondert ſich aufs Neue aus der Auflöſung in Oeltropfen ab, welche nach einiger Zeit ſtarr werden. Das reine Benzamid bietet beim Cryſtalliſiren eine merkwürdige Erſcheinung dar. Läßt man nämlich die kochende Auflöſung ſchnell erkalten, ſo bildet ſie glänzende Kryſtalle, welche dem chlorſauren Kali ähneln. Erkaltet im Gegentheil eine conzentrirte Auflöſung langſam, ſo erſtarrt die Flüſſigkeit zu einer weißen Maſſe, welche aus ſeidenglänzenden, nadelförmigen Kryſtallen beſteht, die dem Cofferin ähnlich ſind. Ein oder mehrere Tage nachher, ja zuweilen ſchon nach Verlauf von einigen Stunden bilden ſich in der Maſſe einige kleine Höhlungen, welche ein oder mehrere, wohl ausgebildete Kryſtalle enthalten, die auf Koſten jener feinfaſerigen Kryſtalle ſich gebildet haben. Dieſe Umwandlung verbreitet ſich bald über die ganze Maſſe.

Das Benzamid kryſtalliſirt in geraden rhomboidalen Säulen, deren ſpitze Kanten der Länge nach abgeſtumpft ſind; auf der Abſtumpfungsfläche bemerkt man parallele Blätterdurchgänge. Die Kryſtalle haben Perlmutterglanz, ſind durchſichtig und ſchwimmen wie eine Fettſubſtanz auf dem Waſſer. Bei 115° C ſchmilzt das Benzamid zur klaren Flüſſigkeit, und erſtarrt beim Erkalten zu einer kryſtalliniſchen großblättrigen Maſſe. Bei ſtärkerm Erhitzen kocht ſie und deſtillirt unverändert über. Die Dämpfe riechen etwas nach Bittermandelöl. Es entzündet ſich leicht und brennt mit rußender Flamme.

Das kryſtalliſirte Benzamid iſt in kaltem Waſſer faſt gänzlich unlöslich; dagegen löſt es ſich leicht in Alkohol, ſo wie in kochendem Schwefeläther auf, woraus es beim Erkalten wieder in regelmäßigen Kryſtallen anſchießt. Wird es mit Aetzkali bei gewöhnlicher Temperatur zuſammengebracht, ſo liefert es keine Spur von Ammoniak. Die Auflöſungen deſſelben werden in der Kälte weder von Eiſenſalzen noch von irgend andern Metallſalzen gefällt. Kocht man das Benzamid aber mit einer Aetzkaliauflöſung, ſo entbindet ſich viel Ammoniak, und es bildet ſich bezoeſaures Kali.

Wird das Benzamid durch Kochen mit einer ſtarken Säure aufgelöſt, ſo erzeugt ſich viel Benzoeſäure und ein Ammoniakſalz. Wendet man konzentrirte Schwefelſäure an, ſo ſublimirt ſich die neuentſtehende Benzoeſäure. Durch bloßes Kochen mit Waſſer findet dieſe Zerſetzung des Benzamids in Benzoeſäure und Ammoniak ſtatt.

Das Benzamid iſt zuſammengeſetzt aus:

28 At.	Kohlenſtoff . .	1070,11	69,73
14 At.	Waſſerſtoff . .	87,36	5,69
2 At.	Sauerſtoff . .	177,03	11,53
2 At.	Stickſtoff . .	200,00	13,05
		1534,50	100,00

Die Miſchung des Benzamids kann alſo ausgedrückt werden durch $C^{28}H^{10}O^{2} + Az^{2}H^{4}$, welche, indem Waſſer oder $H^{2}O$ zerſetzt wird, Benzoeſäure $C^{28}H^{10}O^{3}$ und Ammoniak $Az^{2}H^{6}$ gerade wie das Oxamid geben kann.

Wird das Benzamid mit einem Ueberſchuſſe von Aetzbaryt erhitzt, ſo findet eine Schmelzung ſtatt. Der Baryt ſcheint ſich in Hydrat zu verwandeln; es entbindet ſich Ammoniak, und zugleich geht ein öliges Produkt über, welches farblos und leichter als Waſſer iſt, in welchem es ſich nicht auflöſt. Es beſitzt einen aromatiſchen ſüßlichen Geruch, ähnlich dem des Chlorkohlenſtoffs, und zeichnet ſich durch einen eigenthümlichen ſüßen, faſt zuckerigen Geſchmack aus. Dieſes Oel brennt mit heller Flamme, und erleidet weder durch die ätzenden Alkalien, noch durch die konzentrirten Säuren eine Veränderung. Man kann ſogar Kalium bei gelinder Hitze darin ſchmelzen. Dieſelbe Subſtanz wird in beträchtlicher Menge auch gebildet, ohne jedoch von Ammoniak begleitet zu ſeyn, wenn man das Benzamid mit Kalium ſchmelzt; hierbei ſcheint letzteres gänzlich in Cyankalium verwandelt zu werden.

Erhitzt man Benzamiddampf in einer engen rothglühenden Röhre, ſo zerſetzt es ſich in geringer Menge, und ohne daß ſich eine Spur von Kohle abſetzt. Der größte Theil aber geht unzerſetzt über und zwar gemengt mit einem Antheil des obenerwähnten ſüßen Oels.

Benzoin.

3039. Dieſer ſchon von Stange beobachtete Körper wurde früher in den chemiſchen Lehrbüchern als Kamphorid oder Kampher des ätheriſchen Bittermandelöls aufgeführt.

Es bildet ſich unter verſchiedenen Umſtänden in dem Bittermandelöl und man erhält es, indem man dieſes Oel über Aetzkali rektifizirt; es bleibt dann auf der Oberfläche des Kali's. Bringt man Bittermandelöl mit einer konzentrirten Auflöſung von Aetzkali zuſammen und hindert den Luftzutritt, ſo findet man daſſelbe nach einigen Wochen in eine Benzoinmaſſe verwandelt. Auch kann man dieſe Subſtanz bereiten, wenn man Bittermandelöl in Waſſer auflöſt bis zu deſſen Sättigung, und dann der Auflöſung etwas Aetzkali beimiſcht. Man findet dann, daß das Benzoin ſich nach einigen Tagen in zarten nadelförmigen Kryſtallen abgeſetzt hat.

Man erhält unter dieſen verſchiedenen Umſtänden ein mehr oder minder gelb gefärbtes Benzoin, welches durch Auflöſen in kochendem Schwefeläther und Behandeln mit thieriſcher Kohle, durch wiederhohltes Umkryſtalliſiren ganz rein und farblos dargeſtellt werden kann.

Das Benzoin erſcheint in durchſichtigen, ſtark glänzenden und ſäulenförmigen Kryſtallen. Es iſt geruch- und geſchmacklos, ſchmilzt bei 120° zu einem farbloſen Liquidum, das beim Erkalten wieder eine ſtrahlenförmige Kryſtallmaſſe bildet. Erhitzt man es ſtärker, ſo kocht es und deſtillirt über; es entzündet ſich leicht und brennt mit heller, rußender Flamme. Im kalten Waſſer iſt es unlöslich; dagegen löst es ſich etwas im warmen Waſſer auf, und ſcheidet ſich daraus wieder beim Erkalten in nadelförmigen Kryſtallen ab. Der Alkohol löſt in der Wärme mehr als bei gewöhnlicher Temperatur davon auf.

Es wird weder durch Salpeterſäure, noch durch eine kochende Aetzkaliauflöſung angegriffen; die Schwefelſäure dagegen liefert damit eine violette Auflöſung, welche bald braun wird, und beim Erhitzen ſich dunkelgrün färbt; es entbindet ſich dann ſchwefelige Säure, und die Maſſe wird endlich ganz ſchwarz. Die Eigenſchaften dieſes Körpers bieten ſonach wenig Intereſſe dar; allein ſeine Zuſammenſetzung macht ihn beſonders merkwürdig. Er enthält

C^{28}	—	1071,28	79,079
H^{12}	—	75,00	5,688
O^{2}	—	200,00	15,233
		1346,28	100,000

Es ergiebt ſich hieraus, daß das Benzoin iſomeriſch mit dem Benzoylwaſſerſtoff iſt.

Uebergießt man dieſe Subſtanz mit Brom, ſo erwärmt ſie ſich bis zum Kochen und entbindet viel Bromwaſſerſtoffſäure. Nachdem man dieſe, ſo wie das überſchüſſige Brom durch Erhitzen verjagt hat, findet man das Benzoin in ein braunes dickes Liquidum verwandelt, welches nach Brombenzoyl riecht, aber nicht, wie dieſes erſtarrt. Das kochende Waſſer, wenn es dieſe Verbindung zerſetzt, ſcheint es jedoch nur auf-

ſerordentlich langſam zu thun. Die Aetzkaliauflöſung greift es zwar an, aber nur ſchwierig; fügt man zu dieſer alkaliſchen Auflöſung Salzſäure, ſo ſetzen ſich Kryſtalle ab, welche keine Benzoeſäure zu ſeyn ſcheinen, aber ebenſo wenig unverändertes Benzoin ſeyn können, weil ſie ſich leicht in Kali auflöſen.

Man hat vergebens verſucht, das Benzoin mit Waſſerſtoff zu verbinden. Schmelzt man es übrigens mit Kalidrat, ſo liefert es Benzoeſäure und Waſſerſtoffgas, welches frei wird. Die weingeiſtige Auflöſung von Aetzkali färbt ſich purpur, indem ſie das Benzoin auflöſt, welches aufs Neue ſich daraus wieder als blätterig-kryſtalliniſche Maſſe abſondert. Wird dieſe Alkoholauflöſung mit Waſſer behandelt, ſo erhält man eine milchige Flüſſigkeit, welche, wenn man ſie nach dem Erhitzen wieder erkalten läßt, nadelförmige Kryſtalle abſetzt, welche reines Benzoin ſind.

Hippurſäure.

Synon. Lat. Acidum hippuricum. Franz. Acide hippurique.

Rouelle, Journal de medicine 1777. — Fourcroy und Vauquelin, Scherer Journ. II, 432. — Chevreul Ann. de Chim LXVII, 302. — Gieſe, Scherers Journ. VIII, 170. — Liebig, Poggend. Ann. XVII, 389. Dumas und Peligot, Ann. de Ch. et de Ph. t. 57.

3040. Nachdem Rouelle die Exiſtenz oder die Bildung der Benzoeſäure im Pferdeharn erkannt hatte, ſo fand man ſpäter, daß dieſe Beobachtung ſich auf den Harn aller grasfreſſenden Thiere ausdehnen läßt. Scheele und nach ihm Fourcroy und Vauquelin, Thénard, Prouſt haben dargethan, daß dieſelbe Säure ſich im Urin der Kinder findet. In der neueſten Zeit hatte Liebig, der dieſe Säure aufs Neue unterſuchte, gezeigt, daß man bisher eine beſondere ſtickſtoffhaltige Säure verkannt habe, welche wirklich im Harne exiſtirt, und welche ſich ſehr leicht in Benzoeſäure verwandelt. Dieſe ſtickſtoffhaltige Säure nannte er Hippurſäure.

Der Pferdeharn wird gewöhnlich zur Darſtellung derſelben angewendet. Man dampft dieſen Harn ab und mengt ihn mit einem ſchwachen Ueberſchuß von Salzſäure; hierdurch erhält man nach einiger Zeit einen bräunlich-gelben kryſtalliniſchen Niederſchlag von eigenthümlichem unangenehmen Geruch, der nicht durch bloßes Umkryſtalliſiren weggeſchafft werden kann. Man kocht dieſes Produkt mit thieriſcher Kohle, bis die filtrirte Flüſſigkeit entfärbt iſt. Nach dem Erkalten ſcheiden ſich ziemlich große, weiße, halbdurchſichtige, leichtzerbrechliche Kryſtalle ab, welche reine Hippurſäure ſind.

Dieſe Säure ſchmilzt in der Hitze, zerſetzt ſich, und wird ſchwarz; zugleich ſublimirt ſich Benzoeſäure; es entwickelt ſich ein ſehr charakteriſtiſcher Geruch nach bitteren Mandeln und es bleibt viel poröſe Kohle zurück. Iſt die Säure nicht ſehr rein, ſo färbt ſich der Sublimat ſchon violett. Mengt man die Säure mit dem Vierfachen ihres Gewichtes Kalkhydrat und erhitzt ſie, ſo entbindet ſich viel Ammoniak und ein flüchtiges Oel.

Die Schwefelſäure löſt die Hippurſäure bei 120° leicht auf, ohne ſich ſchwarz zu färben; durch Waſſer aber wird ſie aus dieſer Auflöſung unverändert wieder gefällt. Wird ſie mit Schwefelſäure noch über 120° erhitzt, ſo erhält man zugleich ſchweflige Säure und Benzoeſäure. Dieſe Säure löſt ſich ebenſo leicht in Salpeterſäure auf, verwandelt ſich aber in der Siedhitze dann gänzlich in Benzoeſäure, wobei ſie kaum Spuren von ſalpetriger Säure oder Kohlenſäure entwickelt. In warmer Salzſäure iſt ſie gleichfalls auflöslich und kryſtalliſirt beim Erkalten unverändert wieder heraus. Von einer Chlorauflöſung in Waſſer wird ſie nicht angegriffen, kocht man ſie aber mit einem großen Ueberſchuß von Chlorkalk, ſo wird ſie in Benzoeſäure verwandelt.

Der durch Schmelzen der trocknen Hippurſäure ſich bildende kryſtalliniſche Sublimat wird zur Bereitung der Benzoeſäure angewendet. Man löſt ihn in heißem Waſſer auf; die Auflöſung enthält dann Ammoniak und giebt, nachdem ſie mit Kalk gekocht, filtrirt und mit Salzſäure gemengt worden, beim Erkalten weißglänzende, blätterige Kryſtalle.

Fourcroy und Vauquelin ſchlugen vor, um der aus dem Thierharn gewonnenen Bezoeſäure den Benzoe-Geruch zu ertheilen, ſie mit $\frac{1}{20}$ Benzoeharz zu ſublimiren.

3041. Die waſſerfreie Hippurſäure, ſo wie ſie im hippurſauren Silber exiſtirt, ſcheint zu enthalten:

C^{36}	—	1377, 36	63, 93
H^{16}	—	100, 00	4, 64
Az^{2}	—	177, 02	8, 21
O^{5}	—	500, 00	23, 22
		2154, 38	100, 00

Die kryſtalliſirte Hippurſäure enthält auſſerdem noch 2 Atome Waſſer und beſteht ſonach aus

C^{36}	—	1377, 36	60, 76
H^{28}	—	112, 50	4, 96
Az^{2}	—	177, 02	7, 80
O^{6}	—	600, 00	26, 38
		2266, 88	100, 00

Nach Liebig wäre die Hippurſäure von ſelbſt ſchon waſſerfrei, und würde bei Vereinigung mit Baſen kein Waſſer mehr verlieren. Das hippurſaure Silber würde dann enthalten: 61,0 und 39,0 Baſis.

Die ſtöchiometriſche Formel der Säure wäre dann, ſowohl im freien, als im gebundenen Zuſtande: $C^{36}H^{18}Az^{2}O^{6}$, oder diejenige, welche Peligot und ich für die freie Säure gegeben haben.

Fourcroy und Vauquelin, Scheele und andere Chemiker haben die Hippurſäure verkannt, und ſie für Benzoeſäure gehalten.

Ich glaube, daß dieſer Umſtand nicht zufällig iſt, ſondern vielmehr daher rührt, daß der Harn von verſchiedenen Pferden, auf gleiche Weiſe behandelt, bald Benzoeſäure, bald Hippurſäure liefert. Es wäre ſonach nicht auffallend, wenn die erſte dieſer Säure zuweilen ſchon gebildet in dem Harne vorhanden wäre.

3042. Hippurſaure Salze, oder Hippurate. (**Hippurates**). Die Hippurſäure löſt die meiſten Metall-

oxyde leicht auf. Die auflöslichen Verbindungen fällen die Eiſenoxydauflöſungen roſtgelb, und das ſalpeterſaure Silber und das Queckſilberoxydul in weißen käſigen Flocken.

Neutrales hippurſaures Ammoniak. Es kryſtalliſirt nur ſchwierig; das ſaure Salz dagegen kryſtalliſirt ſehr leicht. Wird das neutrale Salz abgedampft, ſo verflüchtigt ſich Ammoniak daraus. Bis zur Trockne erhitzt, ſchmelzt es und wird roſenfarb; wird der Rückſtand in heißem Waſſer aufgelöſt und wieder erkältet, ſo liefert er eben ſo gefärbte Kryſtalle, welche ſich übrigens ganz wie Hippurſäure verhalten.

Hippurſaures Kali, Natron, Magneſia. Dieſe Salze ſind leicht löslich und ſchwierig kryſtalliſirbar.

Hippurſaurer Baryt und Strontian. Kocht man die Säure mit kohlenſaurem Baryt, ſo erhält man eine alkaliſch reagirende Flüſſigkeit, welche beim Abdampfen gallertartig wird; läßt man ſie erkalten, ſo bildet ſie koniſche Maſſen, welche ſo weiß wie Porzellan ſind, und in kurzer Zeit vollkommen runzlich werden. Dieſe weiße Maſſe ſchmelzt, nachdem ſie unter dem Recipienten der Luftpumpe getrocknet worden, bei gelinder Hitze ohne Gewichtsverluſt, und giebt eine klare Flüſſigkeit, welche beim Erkalten durchſichtiges Glas liefert. Löſt man dieſes baſiſche Salz im Waſſer auf, und giebt verdünnte Eſſigſäure bis zur ſauren Reaction hinzu, ſo erhält man durch Abdampfen weiße durchſichtige Blätter von neutralem hyppurſauren Baryt.

Hippurſaurer Kalk. Man bereitet ihn durch Erhitzen der Säure mit kohlenſaurem Kalk; er kryſtalliſirt beim Erkalten in ſchiefen und geſchobenen Säulen, und beim Abdampfen in glänzenden Blättern. Das Salz löſt ſich in 18 Theilen kalten, oder in 6 Theilen kochenden Waſſers auf; es ſchmeckt bitter und ſtechend.

Hippurſaures Bleioxyd. Erhitzt man Bleioxyd mit Waſſer und Hippurſäure, ſo löſt es ſich theilweiſe auf; ein anderer Antheil aber bildet eine zähe Maſſe, welche auf dem Boden des Gefäßes bleibt, ſich zerſetzt und leicht ſchwarz wird, ſelbſt wenn es unter Waſſer iſt. Der aufgelöſte Antheil iſt ein baſiſches Salz, welches beim Abdampfen auf der

Oberfläche der Flüſſigkeit eine zähe glänzende Haut bildet. Bei hinlänglicher Konzentration erſtarrt jene endlich zu einer weißen Maſſe.

Das Neutralſalz erhält man, indem man eine heiße Auflöſung eines Bleiſalzes mit einem hippurſauren Salze mengt. Beim Erkalten ſcheidet ſich daſſelbe in nadelförmigen ſeideglänzenden Kryſtallen ab, welche beim Trocknen weich werden und Perlmutterglanz annehmen; in trockner Luft werden ſie undurchſichtig und weiß. Das Salz iſt in 5 bis 6 Theilen kalten Waſſers löslich.

Hippurſaures Kupfer, Kobalt und Nickel. Die Kobalt- und Nickelſalze werden durch Hippurſäure nicht gefällt. Das kohlenſaure Kobalt löſt ſich leicht in dieſer Säure auf, und die konzentrirte Auflöſung liefert roſenfarbige Nadeln, welche Kryſtallwaſſer enthalten. Das kohlenſaure Kupfer, ſo wie das Kupferoxydhydrat, ſind beide in Hippurſäure leicht löslich; das erhaltene Salz kryſtalliſirt in laſurblauen, ſtrahlenförmig an einander gereihten Nadeln; erhitzt, verliert es ſein Kryſtallwaſſer und wird grün.

Die Salze von Manganoxydul, Queckſilberoxyd und Thonerde erleiden durch die auflöslichen hippurſauren Salze keine Veränderung.

Hippurſaures Silber. Mengt man koncentrirte Auflöſungen von hippurſaurem Kali mit neutralem ſalpeterſaurem Silber, ſo erhält man einen weißen flockigen Niederſchlag von neutralem hippurſauren Silber. Waren die mit einander gemengten Auflöſungen verdünnt, ſo bildet das Silberſalz nach einigen Stunden ſchöne büſchelförmig an einander gereihte Kryſtallgruppen. Dem Lichte ausgeſetzt, verändert ſich dieſes Salz. Es beſteht aus.

Hippurſäure	2154, 38	59, 75
Silberoxyd	1451, 60	40, 25
	3605, 98	100,00

Bernſteinſäure.

Synon. Flüchtiges Bernſteinſalz. Lat. Acidum succinicum, Sal succini. Franz. Acide succinique.

Pott Mém. de l'acad. des Sciences de Berlin 1753, 51 Wenzel, deſſen Lehre von der Verwandtſchaft 326. — Guyton Morveau, Scherer J. III, 315. Robiquet et Colin, Ann. de Ch. et de Ph. IV. 326. — Richter, deſſen neuere Gegenſt. VIII, 154. Berzelius, Ann. de Chim. XCIV, 187. — Lecanu et Serbat, Journ. de Pharm. VIII, 541. Tünnermann, Schweigg. S. LI, 469. — Liebig und Wöhler, Poggendorff Ann. XVIII, 161. — Felix d'Arcet, ebendaſ. XXXVI, 80.

3043. Die große Aehnlichkeit, welche zwiſchen der Bernſteinſäure und Benzoeſäure exiſtirt, veranlaßt uns, ſie auf einander folgen zu laſſen, obſchon ihre Zuſammenſetzung ſehr differirt. Radikale, welche einander durch das Verhältniß ihrer Grundſtoffe ſehr unähnlich ſind, können nichts deſto weniger ſich doch hinſichtlich ihrer Eigenſchaften ſehr nahe ſtehen, wenn die Verbindungsweiſe ihrer Elemente dieſelbe iſt. Auch muß beim Studium der Körper und ihrer Klaſſifikation nach Familien weit mehr das Geſammtverhalten berückſichtigt werden, als die Natur oder das quantitative Verhältniß der ſie bildenden Elemente.

Die beiden in Frage ſtehenden Säuren, obſchon ſie durch ihre Eigenſchaften einander nahe ſtehen, gleichen ſich, ſo wie den meiſten vegetabiliſchen Säuren nur dadurch, daß ſie 3 Atome Sauerſtoff enthalten. — Die waſſerfreie Bernſteinſäure, welche von Felix d'Arcet dargeſtellt worden iſt, enthält

8 At. Kohlenſtoff	 305,76	oder:	48,48
4 At. Waſſerſtoff	. . . 24,96		3,96
3 At. Sauerſtoff	. . . 300,00		47,56
1 At. waſſerfr. Bernſteinſäure	630,72		100,00

Die kryſtalliſirte Bernſteinſäure, welche aus wäſſerigen Auflöſungen dargeſtellt worden, enthält immer

1 At. waſſerfr. Bernſteinſäure	630,72	oder:	84,27
2 At. Waſſer	112,48		15,13
	743,20		100,00
8 At. Kohlenſtoff	305,76		41,1
6 At. Waſſerſtoff	37,50		5,0
4 At. Sauerſtoff	400,00		53,9
	743,26		100,0

3044. Die Bernſteinſäure exiſtirt, obſchon in geringer Menge, in den Harzen der Coniferen. In größerer Menge findet man ſie im Bernſtein, nach welchem ſie benannt wurde. Man ſcheidet die Bernſteinſäure durch trockne Deſtillation daraus, und da ſie ſich leicht ſublimirt, wenn man den Bernſtein bei der Firnißbereitung in der Abſicht röſtet, um ihn in Alkohol und fetten Oelen auflösbar zu machen, ſo kann man dieſe Operation vortheilhaft benützen, und ſie als Nebenprodukt hierbei gewinnen.

Gewöhnlich wendet man zur Bereitung der Bernſteinſäure kleine Bernſteinfragmente an, welche zu Schmuckſachen nicht mehr bearbeitet werden können. Man deſtillirt ſie in einer mit Vorſtoß und tubulirter Vorlage verſehenen Glasretorte. Das Harz ſchmelzt und giebt anfangs ein gelbliches, viel Eſſigſäure haltendes Waſſer, dann ein brenzliches Oel und Bernſteinſäure, von welcher ein Theil an den Gefäßwänden kryſtalliſirt, während der andere ſich in der Flüſſigkeit auflöſt. Die Maſſe bläht ſich während der Deſtillation ſtark auf, ſpäter aber tritt ein Moment ein, wo ſie plötzlich wieder zuſammenſinkt.

Man unterbricht die Operation, wenn keine Bernſteinſäure mehr übergeht, ſondern bloß ein dickes braungefärbtes Oel, welches die erhaltenen Produkte nur verunreinigt. Dieſem würde endlich wieder ein dünnflüſſigeres Oel folgen. Gegen das Ende der Deſtillation erſcheint eine gelbe wachsartige Subſtanz, welche ſich bei der Deſtillation aller andern Harze und ähnlicher Stoffe erzeugt, bisher aber noch nicht näher unterſucht worden iſt.

Will man größere Mengen von Bernſtein auf einmal behandeln, ſo muß der Apparat abgeändert werden, und beſteht dann aus einem Kupferzylinder, welcher im Sandbad erhitzt wird. Ein aufgeſetzter kupferner Helm leitet dann die Produkte in einen Glasballon.

Man erhält aus 16 Unzen Bernſtein eine halbe Unze Bernſteinſäure, drei Unzen Oel und zehen und eine halbe Unze geröſtetes Bernſteinharz, das ſich zur Firnißbereitung eignet.

Will man bloß Bernſteinſäure bereiten, ſo wendet man ein einfacheres Verfahren an; man röſtet nämlich über ge-

lindem Feuer den Bernſtein eine Stunde lang, zerſtößt ihn dann zu einem gröblichen Pulver, übergießt dieſes mit Schwefelſäure und deſtillirt nachher das Gemenge.

Röſtet man in einer Schüſſel sechs und dreißig Unzen Bernſtein, übergießt ſie mit drei Unzen Schwefelſäure, die man zuvor mit drei Unzen Waſſer verdünnt hat, und deſtillirt man nun die Maſſe im Sandbad, ſo erhält man zwei Unzen kryſtalliſirte Bernſteinſäure, welche mit etwas flüchtigem Oel gemengt iſt.

Man verſieht den Recipienten mit einem gekrümmten Rohr, welches man in Waſſer taucht, um den ſich entbindenden ſchwefeligſauren Gas einen Ausgang zu verſchaffen. Das Harz iſt aber bei dieſer Operation verloren.

Man kann die Bernſteinſäure reinigen, indem man ſie in der doppelten Menge Salpeterſäure auflöſt und die Flüſſigkeit dann in einer Retorte zur Trockne abdampft. Man wäſcht dann den Rückſtand mit etwas eiskaltem Waſſer, um die noch rückſtändige Salpeterſäure, welche ſich in der Hitze noch nicht verflüchtigt hat, fortzuſchaffen; es bleibt dann reine Bernſteinſäure zurück, die man in Waſſer auflöſt und umkryſtalliſirt.

Obſchon das hier beſchriebene Verfahren zuweilen angewendet wird, ſo zieht man doch das Folgende vor, wenn man die rohe Bernſteinſäure in größern Maſſen zu reinigen hat. Man behandelt dann die Kryſtalle ſowohl als den flüſſigen Theil beſonders.

Zur ölig-wäßrigen Flüſſigkeit giebt man kohlenſaures Ammoniak; es entbindet ſich dann Kohlenſäure und man erhält bernſteinſaures Ammoniak. Da das Oel ſich nur ſchwierig mit der kohlenſauren Ammoniakauflöſung miſcht, ſo ſind immer einige Stunden nöthig, bis die in Auflöſung vorhandene Säure mit dem Ammoniak ſich verbindet. Man dampft nun die Flüſſigkeit bis zur Syrupsdicke ab, wobei ſich viel Oel entbindet. Beim Erkalten bilden ſich Kryſtalle von ſaurem bernſteinſaurem Ammoniak. Man läßt ſie abtropfen, löſt ſie wieder auf und kocht die Auflöſung mit thieriſcher Kohle. Hierauf neutraliſirt man die ſauer gewordene Flüſſigkeit mittelſt etwas Ammoniak, gießt dann eſſigſaures Blei

hinzu, und behandelt den erhaltenen Niederſchlag von bernſteinſaurem Blei mit Schwefelwaſſerſtoff. Es bildet ſich Schwefelblei und die Bernſteinſäure wird frei; man filtrirt dann und dampft das Filtrat ab, um die Säure kryſtalliſiren zu laſſen.

Die ſublimirte Säure, welche ſich an den Wänden des Apparats abgeſetzt hat, löſt man in Waſſer auf, jagt einen Strom Chlor durch die Auflöſung, und läßt dieſe nun wiederholt kryſtalliſiren. Man kann ſie auch durch Ammoniak ſättigen, dann durch ein Bleiſalz zerſetzen, und das bernſteinſaure Blei wieder mit Schwefelwaſſerſtoff behandeln.

3045. Die auf naſſem Wege durch Kryſtalliſation alſo erhaltene Bernſteinſäure iſt die waſſerhaltige Säure, deren Miſchung bereits oben angegeben worden. Wird dieſelbe einer gelinden Hitze ausgeſetzt, ſo ſchmilzt ſie bei 120° und ſublimirt bei 230°. Erhitzt man noch ſtärker, ſo kocht ſie regelmäßig bei 250°. Sammelt man die ſublimirte Säure, ſo findet man, daß ſie Waſſer in veränderlichem Verhältniß verloren hat, und geſchieht die Erhitzung vorſichtig in einer Retorte, ſo erhält man viel Waſſer, ehe noch das Kochen beginnt.

Dieſe Beobachtungen, die man H. Felix d'Arcet verdankt, ließen auf die Exiſtenz einer waſſerfreien Bernſteinſäure ſchließen. Er ſtellte auch dieſelbe dar, indem er die gewöhnliche Säure längere Zeit einer Hitze von 180° ausſetzte, und ſie nachher deſtillirte. Das Produkt, welches dann noch dreimal mit trockner Phosphorſäure deſtillirt wurde, die durch Verbrennen des Phosphors in trockner Luft bereitet worden, war nun waſſerfreie Säure.

Die waſſerhaltige Bernſteinſäure kryſtalliſirt in kleinen rechtwinkeligen Säulen, die kurz und ziemlich feſt, farblos und durchſcheinend ſind. Ihr ſpezifiſches Gewicht iſt 1,55; ſie ſchmeckt ſchwach ſauer und läßt ſich leicht von der Benzoeſäure unterſcheiden. Ein Theil Säure erfordert mindeſtens drei Theile kochendes und 5 Th. kaltes Waſſer zur Auflöſung. In kaltem Alkohol iſt ſie wenig, im heißen aber viel mehr auflöslich. Terpentinöl löſt kaum merkbare Spuren davon auf; wodurch ſie leicht und ſicher von der Benzoe

ſäure ſich unterſchieden läßt. Wie dieſe wird ſie auch nicht durch Salpeterſäure und Chlor angegriffen. Selbſt die Schwefelſäure wirkt nicht auf ſie ein. Sie iſt ſchmelzbar, flüchtig und zerſetzt ſich beim Sublimiren nicht.

Man wendet die Bernſteinſäure zuweilen in der Medizin an und die auflöslichen Salze derſelben werden bei der Analyſe, zur Scheidung des Eiſens vom Mangan gebraucht. Im Handel kommt ſie häufig verfälſcht vor mit Weinſteinſäure, doppelt ſchwefelſaurem Kali, oder Salmiak, die mit brenzlichem Bernſteinöl vermengt ſind, welches durch trockne Deſtillation des Bernſteins gewonnen wird. Erhitzt man die Säure auf einem Bleche, ſo erkennt man dieſe betrügeriſche Beimiſchung an der Kohle, welche die Weinſteinſäure bei der Verkohlung hinterläßt, ſo wie an dem ſalzigen Rückſtand der ſich zeigt, wenn ſie mit ſchwefelſaurem Kali verfälſcht war. Den Salmiak aber erkennt man an dem Ammoniakgeruch, der ſich beim Vermiſchen mit Kalk zeigt, oder beſſer noch an dem ſtarken Niederſchlag, den ſie mit Silberſalzen giebt.

3046. Bernſteinſaure Salze oder Succinate (Succinates). In den neutralen Succinaten enthält die Säure dreimal ſo viel Sauerſtoff als die Baſis. Auſſerdem giebt es ſaure und baſiſche bernſteinſaure Salze in verſchiedenen Sättigungsſtufen. Ihr Geſchmack erinnert an den der Säure; im Aeußern haben ſie viel Aehnlichkeit mit den benzoeſauren Salzen, denen ſie auch hinſichtlich ihrer Löslichkeit ſehr nahe ſtehen. Der benzoeſaure Kalk, Baryt und die Queckſilberſalze ſind jedoch auflöslicher, als die entſprechenden Succinate. Durch einen Säureüberſchuß werden dieſe auflöslicher. Eine ſtarke Säure zerſetzt ſie.

Die Bernſteinſäure bildet Salze von größerer Beſtändigkeit, als die der Benzoeſäure ſind. Daſſelbe Verhalten zeigte ſich bisher ſtets in allen Fällen, wo zwei Säuren einander ſehr ähnlich ſind, indem nämlich diejenige die beſtändigere iſt, der eine kleinere ſtöchiometriſche Zahl zukommt. Bei trockner Deſtillation zerſetzen ſich die bernſteinſauren Salze, und ihre Säure verwandelt ſich in eine ölige Sub-

ſtanz, welche das Succinon enthalten muß; dann in Waſſer, Kohlenoxyd und Kohlenwaſſerſtoff.

Die Eiſenoxydſalze wurden bereits als Reagentien zur Erkennung der Succinate angegeben, und zwar indem ſie mit dieſem einen Niederſchlag von beſonderer Farbe bilden, der minder hellroth ſich darſtellt, als das benzoeſaure Eiſenoxyd; man weiß aber jetzt, daß die meiſten pyrogenen Säuren, die Fähigkeit beſitzen, mit dem Eiſenoxyd unlösliche Salze zu bilden, welche von dem bernſteinſauren Eiſenoxyd kaum zu unterſcheiden ſind.

Die auflöslichen bernſteinſauren Salze bereitet man, indem man die Baſen oder ihre kohlenſauren Verbindungen durch Bernſteinſäure ſättigt; die unlöslichen oder wenig löslichen Succinate erhält man durch doppelte Wahlverwandtſchaft. Einige Succinate können auch dargeſtellt werden, indem man das Metall der Baſis in der Säure auflöſt.

3047. Bernſteinſaures Kali. Dieſes Salz decrepitirt im Feuer, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfällt beim Erhitzen.

Bernſteinſaures Natron. Das mit Natron geſättigte Salz kryſtalliſirt ſehr leicht in efflorescirenden Blättern. Die Kryſtalle ſind prismatiſch und zerſetzen ſich in höherer Temperatur, ohne zu ſchmelzen. Ihr Geſchmack iſt bitter.

Bernſteinſaurer Baryt, Strontian und Kalk. Das Barytſuccinat iſt wenig auflöslich, und bildet ſogleich einen Niederſchlag, wenn man bernſteinſaures Ammoniak in eine etwas konzentrirte Auflöſung eines Barytſalzes gießt; hat man es mit verdünnten Auflöſungen zu thun, ſo entſteht der Niederſchlag erſt nach einiger Zeit. Die Strontian- und beſonders die Kalkſalze werden durch bernſteinſaures Ammoniak nur gefällt, wenn man ſie etwas konzentrirt anwendet.

Bernſteinſaure Magneſia. Dieſes Salz verwittert, iſt leicht auflöslich und kryſtalliſirt ſchwierig.

Bernſteinſaure Yttererde. Sie kryſtalliſirt in Würfeln und iſt wenig im Waſſer löslich.

Bernſteinſaure Thonerde. Das neutrale Salz iſt wenig auflöslich. Mit einem Säureüberſchuß bildet es leichter auflösliche Kryſtalle.

3048. Bernſteinſaures Mangan. Es iſt im Waſſer unlöslich, und löſt ſich bei einer Temperatur von 13° in dem Zehnfachen ſeines Gewichts Waſſer auf.

Bernſteinſaures Eiſen. Das bernſteinſaure Eiſenoxydul iſt etwas auflöslich, und abſorbirt den Sauerſtoff der Luft äuſſerſt raſch.

Das bernſteinſaure Eiſenoxyd iſt bräunlich roth und unauflöslich. Man trennt das Eiſen vom Mangan mittelſt der neutralen bernſteinſauren Alkalien auf dieſelbe Weiſe, und ſelbſt noch beſſer als mit Hilfe der benzoeſauren Salze. Bei Anwendung der Succinate erhält man einen minder reichlichen Niederſchlag, der leichter einzuäſchern iſt. Läßt man in der Flüſſigkeit einen ſchwachen Säureüberſchuß, ſo fällt zwar das bernſteinſaure Eiſen gleichfalls nieder, löſt ſich aber während des Ausſüßens wieder auf, wenn man die Flüſſigkeit nicht vor dem Filtriren kocht. Iſt ſalpeterſaures Natron in der Flüſſigkeit vorhanden, ſo findet gar kein Niederſchlag ſtatt.

Bernſteinſaures Zinn. Dieſes Salz iſt auflöslich und kryſtalliſirt in großen durchſichtigen Tafeln.

Bernſteinſaures Zink. Es iſt auflöslich und kryſtalliſirt in dünnen zarten Blättchen.

Bernſteinſaures Nickel, Kobalt und Cerium. Dieſe Salze ſind ſämmtlich nur wenig löslich.

Berſteinſaures Kupfer. Das Neutralſalz iſt auflöslich und verwandelt ſich durch Digeriren, mit Kupferoxyd in ein unlösliches baſiſches Salz. Beide Salze ſind blaßgrün.

Bernſteinſaures Blei. Es iſt leicht auflöslich im Waſſer, löſt ſich auch in einem Säureüberſchuß auf, und kryſtalliſirt aus dieſer Auflöſung in langen, ſchmalen Blättchen. Das neutrale Bleiſuccinat fällt als waſſerfreies Salz nieder und beſteht aus

1 At. Bernſteinſäure . . .	630,7	oder	31,14
1 At. Bleioxyd	1394,5		68,86
	2025,2		100,00

Mit Ammoniak behandelt, verwandelt ſich dieſes Salz in waſſerfreies gänzlich unlösliches Drittel-Bleiſuccinat.

Bernſteinſaures Wismuth. Es iſt im Waſſer auflöslich und wird durch die Alkalien nicht gefällt.

Bernſteinſaures Queckſilber. Das Oxydulſalz iſt im Waſſer unlöslich; das Oxydſalz löſt ſich dagegen etwas auf.

Bernſteinſaures Silber. Es iſt auflöslich und kryſtalliſirt in langen dünnen Nadeln.

Succinon.

3049. F. d'Arcet erhielt bei der Deſtillation des bernſteinſauren Kalkes eine ölige Flüſſigkeit, welche das Succinon mit etwas zufällig beigemengtem Kohlenwaſſerſtoff zu enthalten ſcheint.

Succinamid.

3050. Bringt man waſſerfreie Benzoeſäure mit trockenem Ammoniak zuſammen, ſo erhitzt ſie ſich ſtark, und entbindet viel Waſſer. Es bildet ein Amid von ſehr merkwürdiger Miſchung. Daſſelbe iſt ſchmelzbar, kryſtalliſirt in Rhomben, und löſt ſich in Alkohol und Waſſer. Es nimmt Kryſtalliſationswaſſer auf, wenn es in dieſer Flüſſigkeit aufgelöſt wird. Nach F. d'Arcet enthält es

8 At. Kohlenſtoff . .	306,3	48,93
1 At. Stickſtoff . . .	88,5	14,13
5 At. Waſſerſtoff . .	31,2	4,98
2 At. Sauerſtoff . .	200,0	31,96
waſſerfreies Succinamid	626,0	100,00
8 At. Kohlenſtoff . .	306,3	41,49
1 At. Stickſtoff . . .	88,5	11,98
7 At. Waſſerſtoff . .	43,7	5,91
3 At. Sauerſtoff . .	300,0	40,63
waſſerhaltiges Succinamid	738,5	100,00

Korkſäure.

Synon. Lat. Acidum subericum. Franz. Acide subérique.

Brugnatelli, Crell Ann. 1787, 1,145. Bouillon Lagrange Ann. de Chim. XXIII, 42 u. Scherer Journ. VI, 591. — Trommsdorff, Journ. d. Pharm. XVII, 2, 46. Chevreul Gehlen Journ. f. Ch. u. Ph. V, 379. u. Schweigger J. XVI, 336. Brandes, ebendaſ. XXXII, 393. und XXXIII, 83 und XXXVI, 263. Dumas, Poggend. Ann. XXIV, 581. Liebig XX, 41. Buſſy, Journ. de Pharm. VIII, 110 u. XIX, 425.

3051. Man erhält dieſe Säure, wenn man auf geraſpelten oder in kleine Stücke zerſchnittenen Kork, oder auch auf die Epidermis irgend einer Pflanze das ſechsfache Gewicht Salpeterſäure von 30° B. einwirken läßt. Die Maſſe bläht ſich und löſt ſich allmählig auf, während ſich ein geſchmolzenes Fett abſcheidet, das auf der Flüſſigkeit ſchwimmt.

Man trennt den größten Theil der überſchüſſigen Salpeterſäure von der gebildeten Korkſäure, indem man die Flüſſigkeit bei ſehr gelindem Feuer unter beſtändigem Umrühren abdampft. Sobald der Rückſtand Extraktdicke erlangt hat, wird er mit dem ſechs- bis achtfachen Gewichte Waſſers verdünnt, und noch eine Zeit lang erhitzt. Es ſcheidet ſich nun, wie anfangs, aufs Neue ein ähnliches Fett, und eine holzige Subſtanz ab, welche letztere ſich am Boden der Flüſſigkeit anſammelt. Man läßt dieſe nun erkalten, filtrirt ſie, dampft das Filtrat ab, und die Korkſäure ſcheidet ſich nun, während des Erkaltens ab, indem zugleich Kryſtalle von Sauerkleeſäure ſich bilden. Man kann hierauf die Korkſäure durch Sublimation reinigen, oder auch, indem man ſie in Ammoniak auflöſt, dann durch eine Säure aus der filtrirten Auflöſung fällt und mit kaltem Waſſer auswäſcht.

Gewöhnlich wird die Reinigung dieſer Säure damit beendigt, daß man ſie deſtillirt. Sie verflüchtigt ſich gänzlich, wenn man die Operation mit einer ſchon weißen Säure vornimmt; nicht ſo verhält ſich's, wenn dieſe gelb iſt. In dieſem Falle iſt das Sublimat anfangs roſenfärbig und gegen das Ende der Deſtillation gelb.

Die Korkſänre fällt aus heißen wäſſerigen Auflöſungen beim Erkalten als ein weißes, ſchwach ſauer ſchmeckendes und das Lakmus nur wenig röthendes Pulver zu Boden. An der Luft iſt ſie unveränderlich, ſchmilzt bei 124° und verwandelt ſich dann beim Erkalten wieder in eine kryſtalliniſche Maſſe. Bei höher geſteigerter Hitze ſublimirt ſie in langen Nadeln und hinterläßt in der Retorte einen unbedeutenden kohligen Rückſtand.

Die Auflöslichkeit der Korkſäure nimmt in einem merkwürdigen Verhältniß zu; obſchon ſie in gewöhnlicher Temperatur im Waſſer kaum löslich iſt, ſo wächſt doch von 70° an ihr Löslichkeitsverhältniß auſſerordentlich, wie aus folgenden Zahlen zu erſehen iſt.

Säure, aufgelöſt in 100 Theilen Waſſer.	
bei 9°	1,00
" 12°	1,16
" 60°	2,63
" 84°	20,00
Kochende Auflöſung	53,40

Ein Theil dieſer Säure erfordert zur Auflöſung bei 10° C nur 5,6 Theile abſoluten Alkohol und 0,87 Th. kochenden Alkohol; von Aether ſind bei 4° 10 Theile und in der Siedhitze 6 Theile erforderlich. Kochendes Terpentinöl löſt ein dem ſeinigen gleiches Gewicht auf, und die Auflöſung erſtarrt dann beim Erkalten; bei 5° kann dieſes Oel nur 6 Proz. von der Säure aufgelöſt erhalten. Mit fetten Oelen läßt ſich die Korkſäure zuſammenſchmelzen.

Die Reſultate, welche verſchiedene Chemiker bei Unterſuchung der Korkſäure erhielten, ſind verſchieden, ſo daß es ſcheint, ihre Bildung ſey von Umſtänden begleitet, welche denjenigen ähnlich ſind, die ſich bei Bereitung der Kampherſäure darbieten. Nach Buſſy beſteht dieſe Säure aus

C^{16}	—	612,1	61,99
H^{12}	—	75,0	7,59
O^{3}	—	300,0	30,42
waſſerfreie Säure		1099,6	100,00

C^{16}	—	612,1	55,66
H^{14}	—	87,5	7,94
O^{4}	—	400,0	36,40
waſſerhaltige Säure		1099,6	100,00

3052. **Korkſaure Salze oder Suberate.** (Subérates). Die auflöslichen korkſauren Salze ſchmecken ſalzig, und ihre Solutionen laſſen bei Zuſatz einer ſtarken Säure, wenn ſie nicht ſehr verdünnt ſind, Korkſäure fallen. In der Hitze zerſetzt ſich ein Theil ihrer Säure und verflüchtigt ſich theilweiſe; dieſes Verhalten kömmt jedoch nur den Suberaten der letzten Abtheilung zu, und man findet es nicht bei den korkſauren Alkalien.

Korkſaures Kali und **Natron** ſind leicht löslich, ziehen aus der Luft Waſſer an, ſchmelzen noch ehe ſie ſich zerſetzen, und zeigen auf Pflanzenfarben keine Reaktion. Die Salze des Ammoniaks, Baryts, Strontians, Kalks der Magneſia, Thonerde und des Manganoxyduls ſind mehr oder minder im Waſſer auflöslich. Das korkſaure Eiſenoxydul ſtellt ſich als ein weißer, das des Eiſenoxyds als ein brauner Niederſchlag dar. Das Zinn- und Zinkſuberat bilden weiße Niederſchläge.

Das korkſaure Kobalt iſt roth, das Kupferſalz grünlich blau, und das Uranſalz gelblich; das weiße Queckſilberoxydul- und Silberoxydſalz ſind beide unlöslich. Das Silberſuberat enthält:

Korkſäure	987,1	40,4
Silberoxyd	1451,6	59,6
	2438,7	100,0

Das korkſaure Blei enthält:

Korkſäure	987,1	41,5
Bleioxyd	1394,5	58,5
	2381,6	100,0

Beide Salze ſind waſſerfrei.

Suberon.

3053. Durch Deſtillation des korkſauren Kalkes erhielt **Bouſſingault** das Suberon, aber noch mit einem Kohlenwaſſerſtoff gemengt. Es iſt ein ölartiger Körper.

Flechtenſäure.

Synon. Lat. Acidum lichenicum. Franz. Acide lichénique.

Pfaff, Schweiggers neues Journ. XVII, 476.

3054. Die Flechtenſäure wurde 1826 von Pfaff entdeckt in der isländiſchen Flechte (Moos). Man digerirt dieſelbe mit Waſſer, und giebt dieſem 2 Quint kohlenſaures Kalk auf 1 Pfund Flechte zu. Die erhaltene Auflöſung wird faſt vollſtändig mit Eſſig neutraliſirt, dann filtrirt, und mit eſſigſaurem Bleioxyd gefällt. Der Niederſchlag enthält eine Verbindung von Kalk und Bleioxyd mit Flechtenſäure und andern Pflanzenſubſtanzen. Man filtrirt dann die Flüſſigkeit wieder und läßt ſie ruhig ſtehen. Nach einiger Zeit ſetzt ſie eine andere minder zuſammengeſetzte Verbindung ab, welche nur aus Flechtenſäure und Bleioxyd beſteht. Man zerſetzt dieſe durch Schwefelwaſſerſtoff und erhält nun die Flechtenſäure. Wird der erſte Niederſchlag gleichfalls mit Schwefelwaſſerſtoff behandelt, ſo liefert er ſauren flechtenſauren Kalk, der durch Abdampfen zur Kryſtalliſation gebracht werden kann. Um die Flechtenſäure daraus abzuſcheiden, dürfte man denſelben nur mit einer entſprechenden Menge Oxalſäure verſetzen. Auch kann man dieſes Salz durch kohlenſaures Kali in neutrales flechtenſaures Kali verwandeln; dieſes läßt ſich wiederum durch doppelte Wahlverwandtſchaft in flechtenſaures Blei umwandeln, welches dann durch Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt wird.

Die Flechtenſäure iſt im Waſſer und Alkohol auflöslich, und kryſtalliſirt in prismatiſchen Nadeln. Erhitzt verflüchtigt ſie ſich, ohne zu ſchmelzen oder eine Zerſetzung zu erleiden. Ihre Dämpfe haben einen eigenthümlichen aromatiſchen Geruch.

Flechtenſaure Salze oder Lichenate (Lichénates). Dieſe Salze ſind gewöhnlich minder auflöslich als die ſchwammſauren Salze. 100 Th. Flechtenſäure ſättigen ein Quantum Oxyd, welches 16,95 Th. Sauerſtoff enthält, was auf eine ſehr einfach zuſammengeſetzte Säure hindeutet, die einer nähern Unterſuchung werth iſt.

Das flechtenſaure Kali kryſtalliſirt in rechtwinklichen Säulen, zuweilen aber auch in feinen Nadeln und zarten Blättchen. An der Luft iſt es unveränderlich. Auch das Natron- und Ammoniakſalz liefern luftbeſtändige Kryſtalle.

Der flechtenſaure Baryt und Strontian ſind im Waſſer faſt unauflöslich; ebenſo beſitzt das neutrale Kalkſalz ſehr wenig Löslichkeit und liefert einen nadelförmig kryſtalliniſchen Niederſchlag.

Das flechtenſaure Eiſenoxyd hat Aehnlichkeit mit dem bernſteinſauren Salze; das Zinkoxyd- und Manganoxydulſalz ſind im Waſſer unlöslich. Die flechtenſauren Salzauflöſungen werden durch Magneſia-, Thonerde-, Beryllerde-, Kobalt-, Nickel-, Uran-, Kupfer-, Gold- und Platinſalze nicht gefällt.

Schwammſäure.

Synon. Lat. Acidum boleticum. Franz. Acide bolètique.

3055. Dieſe Säure, welche mit der Flechtenſäure faſt identiſch zu ſeyn ſcheint, wurde von Braconnot 1814 im Boletus pseudo-igniarius entdeckt, wo ſie mit Kali verbunden vorkommt. Man ſcheidet ſie daraus auf folgende Weiſe: nachdem man den Saft ausgepreßt hat, wird er bis zur Syrupsdicke abgedampft; man ſetzt nun Alkohol zu, welcher eine weiße Subſtanz daraus fällt, die man mit Weingeiſt auswäſcht. Es wird dieſelbe hierauf wieder in Waſſer aufgelöſt und die Auflöſung durch ſalpeterſaures Blei gefällt. Der Niederſchlag wird mit Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt, und liefert nun drei Säuren, nämlich Schwammſäure, Phosphorſäure und Pilzſäure (§. 3143.). Raucht man die Flüſſigkeit ab, und läßt ſie kryſtalliſiren, ſo erhält man die Schwammſäure in vierſeitigen Säulen, während die beiden übrigen Säuren in der Mutterlauge aufgelöſt bleiben. Dieſe Schwammſäure iſt jedoch noch nicht ganz rein; man löſt ſie deshalb wiederum in Alkohol auf und läßt ſie daraus kryſtalliſiren.

Sie ſchmeckt ſauer, ähnlich dem Weinſtein; die Kryſtalle ſind luftbeſtändig und löſen ſich in der 180fachen Menge

Waſſers von 20° und in dem 45fachen Gewichte Alkohols auf. Zwiſchen den Zähnen knirſchen ſie. Die Säure iſt übrigens flüchtig und giebt einen Sublimat, welcher ſich in Form eines feinen Pulvers oder in vierſeitigen Nadeln darſtellt.

Die freie Schwammſäure zerſetzt eine Anzahl Mineralſalze, wie z. B. die Eiſenoxydſalze, deren Baſis ſie gänzlich niederſchlägt; auch das ſalpeterſaure Silber gehört hierher, wovon der erzeugte Niederſchlag ſich aber in einem Ueberſchuß von Säure wieder auflöſt.

Obſchon die Schwammſäure große Aehnlichkeit mit der Flechtenſäure hat, ſo kann ſie doch nicht mit derſelben verwechſelt werden, weil die Mangan- und Eiſenoxydulſalze der Säuren ſehr weſentlich von einander ſich unterſcheiden.

Schwammſaure Salze oder Boletate (Boletates). Die Schwammſäure bildet mit dem Kali ein im Waſſer ſehr lösliches Salz, welches ſchwierig kryſtalliſirt und vom Alkohol nicht aufgelöſt wird; mit Baryterde liefert ſie ein ſauer ſchmeckendes kryſtalliſirbares Salz, welches ſowohl im Waſſer als in der Salpeterſäure wenig auflöslich iſt; das Kalkſalz kryſtalliſirt in vierſeitigen Säulen und löſt ſich nur in dem 100fachen Gewichte Waſſers auf.

Die ſchwammſaure Thonerde, ſo wie das Manganoxydul- und Eiſenoxydulboletat ſind im Waſſer auflöslich; dagegen iſt das ſchwammſaure Eiſenoxyd im Waſſer gänzlich unlöslich. Das Kupferſalz iſt wenig löslich das Blei- und Silberſalz aber ganz unauflöslich.

Die auflöslichen Boletate könnten zur Scheidung der beiden Eiſenoxyde oder auch wohl des Eiſenoxyds von Manganoxyd dienen, gerade ſo wie die bernſteinſauren und benzoeſauren Salze.

Kampherſäure.

Synon. Lat. Acidum camphoricum. Franz. Acide camphorique.

Brandes, Schweigger neues Journal VIII, 269. Liebig, Poggend. Ann. XX, 41. Dumas Poggend. Ann. XXIV, 581.

3056. Man bereitet dieſe Säure, indem man den Kampher mit dem zehenfachen Gewichte Salpeterſäure von 28 bis 30° Baumé, in einer mit Vorlage verſehenen Retorte behandelt. Die Deſtillationsprodukte werden wiederholt in die Retorte zurückgegeben, bis die Salpeterſäure endlich ſich nicht mehr in Stickſtofforyd verwandelt. Die Kampherſäure kryſtalliſirt dann beim Erkalten der Flüſſigkeit. Man wäſcht ſie mit etwas kaltem Waſſer aus und kryſtalliſirt ſie dann mehrere Male um, indem man ſie in kochendem Waſſer auflöſt.

Nach Liebig entbindet ſich nur Stickſtofforyd, während der Einwirkung der Salpeterſäure auf den Kampher, aber keine Kohlenſäure. Man kann aus dieſem Verhalten ſchließen, daß der Kampher nur orydirt wird, wenn er in Kampherſäure ſich verwandelt.

Ehe der Kampher ſich vollſtändig in Kampherſäure umwandelt, bilden ſich Produkte, welche zwiſchen beiden Subſtanzen ſtehen, und die man als kampherſaure Salze betrachten kann, ganz analog den ſalzähnlichen Oryden der Metalle.

Läßt man kalte Salpeterſäure auf den Kampher wirken, ſo erzeugt ſich ein Oel, welches zunächſt als eine Verbindung beider Körper mit einander angeſehen werden kann. Die Kampherſäure enthält:

20 At. Kohlenſtoff	764,32	oder	56,03
16 At. Waſſerſtoff	99,84		7,32
5 At. Sauerſtoff	500,00		36,65
Kampherſäure	1364,16		100,00

Dieſe Säure kryſtalliſirt in kleinen Nadeln, oder ſelbſt in größern Säulen. Sie ſchmeckt anfangs ſchwach ſauer und hintennach bitter. Bei gewöhnlicher Temperatur iſt ſie geruchlos, wird ſie aber gelinde erwärmt, ſo entwickelt ſie ſaure, ſtechende Dämpfe. Bei 37,5° ſchon zeigen ſich dieſe Dämpfe, und bei 63° ſchmilzt ſie; noch ſtärker erhitzt, ſublimirt ſie anfangs unverändert und deſtillirt nachher über, indem ſie zum Theil zerſetzt wird. Durch Salpeterſäure erleidet ſie keine weitere Veränderung. 100 Theile Waſſer löſen davon auf:

1,13 Th.	— — — —	bei	12,5°
1,46	— — — — — —		25
1,63	— — — — — —		37,5
2,46	— — — — — —		50
5,29	— — — — — —		82,5
10,13	— — — — — —		90
12,00	— — — — — —		96

Der Alkohol löſt bei gewöhnlicher Temperatur reichlich ſein eigenes Gewicht, etwas mehr aber noch in der Wärme, davon auf. Der Schwefeläther löſt zwei Drittel ſeines Gewichtes bei 9° auf. Endlich iſt dieſe Säure auch in erwärmtem Terpentinöl löslich.

3053. **Kampherſaure Salze** oder **Kamphorate** (Camphorates). Die neutralen Kamphorate enthalten fünfmal mehr Sauerſtoff in der Säure, als in der Baſis. Die auflöslichen Salze haben faſt alle einen ſchwach bittern aromatiſchen Geſchmack. Die ſtarken Säuren wirken zerſetzend auf die Kamphorate und machen die Kampherſäure frei. Erhitzt man ſie in verſchloſſenen Gefäßen, ſo liefern ſie Waſſer, brenzliches Oel und Kohle bleibt als Rückſtand in der Retorte. Das Oel verdiente näher unterſucht zu werden, denn aus der Natur der Säure laſſen ſich die Erſcheinungen nicht voraus beſtimmen, welche ſeine Bildung begleiten. Werden die Kamphorate an der Luft erhitzt, ſo brennen ſie mit blauer oder zuweilen röthlicher Flamme.

Das **kampherſaure Kali, Natron** und **Ammoniak** ſind ſehr leicht löslich, zerfließen an der Luft und kryſtalliſiren nur ſchwierig. Im Alkohol ſind ſie auflöslich. Die Baryt-, Strontian-, Kalk-, Magneſia- und Manganoxydulſalze löſen ſich im Waſſer auf. Iſt nicht aller Kampher geſäuert worden, ſo hält die Kampherſäure noch etwas davon zurück und bildet minder auflösliche Salze.

Das **kampherſaure Eiſenoxyd, Zinn, Zink, Uran, Kupfer, Blei, Silber** und **Queckſilberoxydul** ſind entweder gänzlich unauflöslich, oder doch nur wenig löslich.

Kampherſaures Kali. Es kryſtalliſirt aus einer ſyrupdicken Auflöſung in kleinen zarten Nadeln. Bei mäßiger

Erwärmung zerfließen ſie in ihrem Kryſtallwaſſer und trocknen aus.

Kampherſaurer Kalk. Dieſes Salz bildet große ſchiefe vierſeitige Prismen, welche das fünffache Gewicht kaltes und viel weniger kochendes Waſſer zu ihrer Auflöſung erfordern. Sie enthalten:

1 At. Kampherſäure	1364,16	52,07
1 At. Kalk	356,03	13,58
16 At. Waſſer	899,84	34,35
	2620,03	100,00

Kampherſaures Kupfer. Es erſcheint dieſes Salz als ein grüner Niederſchlag, welcher bei langſamer Erhitzung anfangsblau wird, dann ſich grün färbt und zuletzt ſchwarz wird und eine Zerſetzung erleidet.

Kapitel V.

Fettſäuren (Acides gras.)

3058. Die Fettſäuren unterſcheiden ſich weſentlich von den bereits beſchriebenen organiſchen Säuren ſchon durch ihre phyſikaliſchen Eigenſchaften. Sind ſie ſtarr, ſo haben ſie das Anſehen eines Fettes oder Wachſes; ſehr häufig beſitzen ſie kryſtalliniſche Beſchaffenheit, ſind ſie aber liquid, ſo gleichen ſie den fetten Oelen, ohne klebrig zu ſeyn. Auf Papier geben ſie, gleich allen Fettſubſtanzen, Flecken. Diejenigen dieſer Säuren, welche bei gewöhnlicher Temperatur ſtarr ſind, ſchmelzen im Allgemeinen ſchon unter 100°, und haben nie nöthig, zu dem Ende über 130° erhitzt zu werden. Diejenigen Säuren, welche gewöhnlich liquid ſind, haben zum Gefrieren mehr oder minder beträchtliche Kältegrade nöthig. Alle dieſe Säuren können verflüchtigt werden, wenigſtens im luftleeren Raum oder in einem Gasſtrom, und deſtilliren dann immer zum Theil über. Alle Fettſäuren ſind im reinen Zuſtande farblos; ſie ſind ſpezifiſch leichter als das Waſſer, und löſen ſich leicht in Alkohol und Aether, ſo wie in Fetten und ätheriſchen Oelen auf.

Die Fettſäuren enthalten viel mehr Kohlenſtoff und Waſſerſtoff als nöthig iſt, um mit dem darin enthaltenen Sauerſtoff Kohlenſäure und Waſſer zu bilden. Sie entzünden ſich leicht und brennen an der Luft mit rußender Flamme. An der Luft verändern ſie ſich in gewöhnlicher Temperatur nicht, oder nur ſehr langſam. Durch Chlor werden ſie zerſetzt; noch hat man aber die hieraus hervorgehenden Produkte nicht unterſucht. Die meiſten Säuren wirken nicht auf die Fettſäuren ein. In der Hitze werden ſie jedoch durch Schwefelſäure und Salpeterſäure zerſetzt, wobei Waſſer,

Kohlenſäure und ſchweflige Säure oder Stickſtoffoxyd erzeugt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur kann man Schwefelſäure und Salpeterſäure mit vielen Fettſäuren in Berührung bringen, ohne daß dieſe Letzteren eine Veränderung erlitten; es findet nur eine einfache Auflöſung ſtatt, welche aber dem Anſcheine nach als eine Verbindung zwiſchen dieſen Säuren und der Schwefelſäure ſich darſtellt.

Alle Fettſäuren röthen das Lackmus, wenigſtens wenn ſie erhitzt werden. Sie beſitzen ſtets eine große ſtöchiometriſche Zahl, haben aber nur ziemlich ſchwachſaure Eigenſchaften. Nichts deſto weniger können ſie doch in der Hitze die kohlenſauren Salze vollſtändig zerſetzen und die neutralen borſauren Salze in ſaure borſaure Verbindungen umwandeln. Als Chevreul verſuchte, einige derſelben durch fortgeſetzte Berührung mit einer kochenden Auflöſung eines kohlenſauren Alkalis zu ſättigen, beobachtete er, daß durch dieſes Mittel die Fettſäuren nicht vollkommen neutraliſirt werden, indem ein Theil davon in Form einer Emulſion in die Auflöſung übergieng. Die flüchtigen Fettſäuren liefern in dieſer Hinſicht verſchiedene Reſultate; gewöhnlich werden die kohlenſauren Alkalien dadurch zerſetzt.

Die meiſten Fettſäuren finden ſich nicht im freien Zuſtande in der Natur und werden gewöhnlich erſt aus neutralen Fetten gewonnen, welche Verbindungen dieſer Säuren mit organiſchen Baſen zu ſeyn ſcheinen. Die Säuren, welche dieſe neutralen Fettkörper liefern, laſſen ſich daraus unter verſchiedenen Umſtänden abſcheiden, wovon ſpäter die Rede ſeyn wird, wie z. B. durch die Einwirkung kräftiger Mineralbaſen, bei Anweſenheit des Waſſers. Es bilden ſich dann Verbindungen, welche als wahre Salze zu betrachten ſind, indem ſie aus der Vereinigung dieſer Mineralbaſen mit den Fettſäuren hervorgehen, während die organiſche Baſis frei wird. Auf dieſe Weiſe erzeugt man mit Kali und Natron die Seifen, welche in der Hauswirthſchaft und techniſch angewendet werden, und die als Salze oder Verbindungen aus dieſen Baſen und Fettſäuren betrachtet werden können. Die Chemiker haben ſpäter Seifen überhaupt alle diejenigen Salze genannt, welche durch dieſe Säuren gebildet werden.

Die Operation, durch welche man aus den neutralen Fetten und Mineralbaſen dieſe Verbindungen erzeugt, heißt Verſeifung.

3059. Die Fettſäuren laſſen ſich in zwei verſchiedene Klaſſen bringen. Die eine begreift diejenigen in ſich, welche im Waſſer gänzlich unlöslich ſind und im luftleeren Raume nicht deſtillirt werden können; es ſind dieß die eigentlichen fixen Fettſäuren; die andere Klaſſe ſchließt diejenigen Säuren in ſich, welche ſich im Waſſer in größerer oder geringererer Menge auflöſen und ſelbſt bei gewöhnlichem Luftdruck deſtillirt werden können; es ſind die flüchtigen Fettſäuren. Dieſe verdampfen ſchon bei gewöhnlicher Temperatur und deſtilliren, wenn man ſie mit einer großen Menge Waſſers erhitzt, während die erſte Klaſſe beide Eigenſchaften entbehrt. Die Ricinſäure macht hievon jedoch eine Ausnahme.

Unter den eigentlichen Fettſäuren ſind drei, welche eine beſondere Erwähnung verdienen, weil ſie den größten Theil aller Fette und Oele bilden: es iſt dieß die Stearin-Margarin- und Oleinſäure. Das Rieinusöl liefert drei andere Säuren. In dem Lichen roccella und der Roßkaſtanie finden ſich ebenfalls beſondere Säuren, welche den vorigen zur Seite zu ſtellen ſind. Endlich liefern nach Boudet diejenigen Fettſubſtanzen, welche Stearin-, Magarin-, Oleïnſäure geben, nachdem ſie durch ſalpetrige Säure eine Veränderung erlitten haben, eine neue Säure nämlich die Elaïdinſäure; das auf gleiche Weiſe veränderte Ricinusöl bildet beſondere Seifen, aus welchen die Palminſäure ausgeſchieden wurde.

Man kennt neun flüchtige Fettſäuren, und wahrſcheinlich giebt es deren noch mehr. Es ſind dieß die Säuren, welche den Fetten die eigenthümlichen Gerüche ertheilen, die beim Ranzigwerden derſelben bemerkbar werden; in dieſem Falle nämlich wird ein Antheil der Fettſäure frei.

Die fixen Fettſäuren haben keinen Geruch, und die Flecken, welche ſie erzeugen, ſind beſtändige. Nur die Salze, welche ſie mit Kali, Natron und Ammoniak bilden, ſind im Waſſer auflöslich; auch zerſetzt das kalte Waſſer ihre Neu-

tralſalze mit alkaliſcher Baſis. Man verhindert dieſe Wirkung, wenn man das Waſſer mit etwas Alkali verſetzt. Der Alkohol löſt dieſe neutralen Salze unverändert auf, und kochender Schwefeläther kann ihnen einen Theil ihrer Säure entziehen. Die flüchtigen Fettſäuren haben alle Geruch. Die Flecken, welche ſie auf dem Papier machen, verſchwinden an offener Luft nach und nach. Auf der Zunge laſſen ſie beim Koſten einen weiſſen Fleck zurück. Faſt alle dieſe Säuren ſind in gewöhnlicher Temperatur flüſſig, während unter den erſteren nur zwei ſind, welchen dieſe Eigenſchaft zukommt. Sie bilden eine weit größere Anzahl löslicher Salze, als die fixen Fettſäuren.

Die flüchtigen Fettſäuren nähern ſich ſchon der Benzoeſäure ziemlich, indem wir ſie in dieſem Kapitel an die Spitze ſtellen, wollen wir hierdurch die nahen Beziehungen andeuten, welche zwiſchen ihnen und den im vorigen Kapitel zuletzt aufgeführten Säuren exiſtiren. Die Salze der Fettſäuren ſind ſanft und weich anzufühlen, beſonders die der fixen Fettſäuren, und zerſetzen ſich leicht. Werden ſie aus ihren Verbindungen mit Baſen geſchieden, ſo ſind ſie ſtets waſſerhaltig; ihr Waſſergehalt iſt aber von der Art, daß deſſen Sauerſtoff demjenigen gleichkommt, welcher in der zur Bildung eines Neutralſalzes erforderlichen Oxydmenge enthalten iſt.

3060. Es folgen hier dieſe verſchiedenen Säuren:

Flüchtige Säuren:

Butterſäure,	Bockſäure,
Ziegenſäure,	Delphinſäure,
Kuhſäure,	Fettſäure,
Sabadillſäure,	Baldrianſäure,
Crotonſäure.	

Fixe Fettſäuren:

Talgſäure,	Ricinus-Talgſäure,
Margarinſäure,	Ricinusſäure,
Oelſäure,	Ricinus-Oelſäure,
Elaïdinſäure	Palminſäure,

Roccellſäure,	Aesculinſäure.

Butterſäure.

Synonym. Butyrinſäure. Lat. Acidum butyricum. Franz. Acide butyrique.

Chevreul, Recherches sur les corps gras, S. 115.

3061. Die Butterſäure findet man in Begleitung der Ziegen- und Kuhſäure in dem Verſeifungsprodukt der Butter. Auſſer der Fettſubſtanz, welche dieſe flüchtige Säure liefert, und welche man Butyrin genannt hat, exiſtirt in der Butter noch eine große Menge eines anderen Fettes, welches nur fixe Fettſäuren giebt. Die gewöhnliche Butter enthält auch eine gewiſſe Menge Käſeſubſtanz, welche nicht zur Klaſſe der fetten Körper zu rechnen iſt. Um die Butter zu reinigen, erhält man ſie einige Zeit lang in einer Temperatur, welche 60° nicht überſteigen darf; die fremdartigen Stoffe ſetzen ſich nun am Boden des Gefäſſes ab. Man dekantirt das Fett, indem man es in ein anderes Gefäß gießt, welches warmes Waſſer von 40° enthält, mit welchem man es eine Zeit lang umrührt. Man läßt hierauf die gereinigte Butter auf der Oberfläche des Waſſers erſtarren.

Will man das Butyrin von einem großen Theil der andern Fettarten befreien, ſo muß man die Butter eine Zeit lang zwiſchen 16 und 19° zu erhalten ſuchen. Der minder leicht ſchmelzbare Antheil erſtarrt dann nach und nach und man kann das noch flüſſige Fett abgießen, in welchem das Butyrin enthalten iſt. Vom letztern ſondert man noch etwas Butter, wenn man es ungefähr bei 19° mit einem gleichen waſſerfreien Alkohol eine Zeit lang in Berührung läßt und umrührt. Das Butyrin wird größtentheils von dieſem aufgenommen und zwar immer noch mit etwas gewöhnlichem Butter. Im Rückſtand bleibt dann noch ein wenig Butyrin, was ſich nach dieſem Verfahren durchaus nicht gänzlich vermeiden läßt.

3062. Man verſeift nun das mehr oder minder gereinigte Butyrin, um ſich die Butterſäure, Ziegen- und Kuhſäure zu verſchaffen; zur Verſeifung von 10 Theilen Buty-

rin ſind 4 Th. Kalihydrat erforderlich und die Operation geht dann leicht von Statten. Die erhaltene Seife wird hierauf, nachdem man ſie in einer großen Menge Waſſers aufgelöſt hat, durch Weinſteinſäure oder Phosphorſäure zerſetzt, von welchen man einen Ueberſchuß hinzugiebt. Man filtrirt dann, um die ſich abſcheidenden fixen Fettſäuren zurückzuhalten, wäſcht dieſe aus und deſtillirt die filtrirte Flüſſigkeit, welche mit dem Waſchwaſſer vereinigt wird. In dem Deſtillationsprodukt finden ſich nun die drei genannten flüchtigen Säuren vereinigt. Man ſättigt dieſe Flüſſigkeit durch Baryt und dampft dann bei gelinder Wärme bis zur Trockne ab.

Der Rückſtand iſt eine Gemenge von butter-, kuh- und ziegenſauren Baryt; er dient zur Bereitung der drei Säuren, welche ſich darin mit Baryt geſättigt vorfinden. Behandelt man nun dieſes Gemenge nach und nach mit kleinen Mengen Waſſers, wie z. B. mit 277 Waſſer auf 100 des Seifengemenges, ſo erhält man verſchiedene Auflöſungen: die erſte Auflöſung enthält das am meiſten lösliche butterſaure Salz; die letzteren können blos das mindeſt lösliche Salz enthalten, nämlich den kuhſauren Baryt. Dasjenige Salz, welches eine mittlere Löslichkeit beſitzt, findet ſich beſonders in den Auflöſungen, welche man erhält, nachdem faſt alles butterſaure Salz weggeſchafft worden iſt. Die Zahl 277 giebt das Gewicht des Waſſers an, welches 100 Theile reiner butterſaurer Baryt zur Auflöſung erfordern; oder mit andern Worten 100 Th. Waſſer können 36 butterſauren, 8 ziegenſauren und eine 0,5 kuhſauren Baryt auflöſen. Man läßt die verſchiedenen Flüſſigkeiten, die man erhalten hat, kryſtalliſiren und löst dann die Kryſtalle auf ähnliche Weiſe auf; auf dieſe Weiſe trennt man die urſprünglich mit einander gemengten Salze immer mehr von einander.

Berzelius räth die Trennung dieſer drei Säuren auf folgende Weiſe zu bewerkſtelligen. Man zerſetzt ihre Verbindung mit Baryt, durch konzentrirte Phosphorſäure, dekantirt hierauf die ſich abſcheidende ölige Flüſſigkeit, und

ſchafft durch Aether den in der Auflöſung verbleibenden Antheil von Fettſäuren weg. Den Aether deſtillirt man wieder bei 40° ab oder läßt ihn an der Luft verdunſten. Das Gemenge der drei Säuren wird mit einem gleichen Gewichte Waſſers geſchüttelt, welches die Butterſäure faſt rein auflöſt. Man ſcheidet nun den öligen Rückſtand ab und behandelt ihn wiederholt mit Waſſer; dadurch löſt ſich nun hauptſächlich die Ziegenſäure auf. Die Kuhſäure bleibt zurück. Nach geſchehener Scheidung thut man wohl, die unreinen Säuren mit Baryt zu behandeln und die erhaltenen Salze kryſtalliſiren zu laſſen.

Der butterſaure Baryt wird nun mit 63,36 Proz. konzentrirter Schwefelſäure und mit eben ſo vielem Waſſer gemengt. Die ſich abſcheidende Butterſäure wird dekantirt und bei gelinder Wärme allein deſtillirt; hierauf mengt man ſie mit dem gleichen Gewichte Chlorcalcium und deſtillirt ſie, nachdem ſie einige Tage damit in Berührung geweſen, aufs Neue.

Die Butterſäure kann auch vom Baryt durch Phosphorſäure geſchieden werden, wenn man auf einem Theil des Salzes 1,32 Th. dieſer Säure von 1,12 ſpez. Gew. giebt. Man ſondert hierauf die Säure, indem man die Flüſſigkeit mit Aether ſchüttelt. Der größere Theil läßt ſich ſchon durch einfaches Abgießen trennen, nachdem man 0,12 Th. konzentrirte Phosphorſäure zugegeben hat; es bleibt aber ſtets eine kleine Menge Säure aufgelöſt, welche man als Barytſalz wieder gewinnen kann, wenn man die Flüſſigkeit durch dieſe Baſis ſättigt. Derſelbe Fall findet ſtatt, wenn man Schwefelſäure zur Zerſetzung des butterſauren Baryts anwendet.

3063. Die Butterſäure iſt eine klare farbloſe Flüſſigkeit, welche mit einem ätheriſchen Oele Aehnlichkeit hat. Sie erſtarrt erſt bei 9° unter Null und kocht bei 100°. Durch Deſtillation erleidet ſie keine Veränderung, außer wenn ſie mit der Luft in Berührung iſt. Bei 10° wiegt ſie 0,9675. Sie riecht ſauer und der ranzigen Butter ähnlich. Der Geſchmack iſt ſcharf und hintennach ſüßlich; zugleich erzeugt ſie auf der Zunge einen weißen Fleck. Auf dem Papier macht

ſie Fettflecken, die allmählig wieder verſchwinden. Mit reinem Waſſer miſcht ſie ſich in allen Verhältniſſen, durch die Gegenwart einer verdünnten Säure aber vermindert ſich ihre Löslichkeit bedeutend. Durch einen brennenden Körper wird ſie ſogleich entzündet. Die Butterſäure iſt beinahe iſomeriſch mit der Korkſäure und beſteht nach Chevreul aus:

16 At. Kohlenſtoff . . .	612,16	oder	62,33
11 At. Waſſerſtoff . . .	68,64		7,09
3 At. Sauerſtoff . . .	300,00		30,58
1 At. waſſerfreie Säure .	980,80		100,00.

Die waſſerhaltige Säure dagegen beſteht aus:

1 At. waſſerfreier Säure . . .	980,80	oder	89,61
2 At. Waſſer	112,50		18,39
	1093,30		100,00.

3094. Butterſaure Salze oder Butyrate (Butyrates). Der Sauerſtoffgehalt der Säure in den neutralen butterſauren Salzen iſt dreimal größer als der des Oxydes. Es giebt auch baſiſche Salze, z. B. Drittel butterſaures Bleioxyd. Die trocknen butterſauren Salze ſind gewöhnlich geruchlos; im feuchten Zuſtand riechen ſie nach Butter; mit einer Säure in Berührung gebracht, entwickeln ſie einen der Butterſäure ganz eigenthümlichen Geruch. In der Hitze zerſetzen ſie ſich, und liefern Kohlenwaſſerſtoff, Kohlenſäure und ein nicht ſaures Oel von aromatiſchem Geruch, welches wahrſcheinlich irgend ein Kohlenwaſſerſtoff oder Butyron iſt. Als Rückſtand bleibt eine kohlige Subſtanz. Die neutralen butterſauren Salze ſind auflöslich; viele derſelben verlieren einen Theil ihrer Säure ſchon durch bloßes Abdampfen.

Butterſaures Kali. Es ſchmeckt ſüßlich und hintennach butterartig. Es iſt zerfließlich; 100 Th. Waſſer löſen bei 15° C. 125 Th. von dieſem Salze auf. Die konzentrirte Auflöſung kann noch viel Butterſäure auflöſen, ohne einen Geruch anzunehmen, und ohne die Fähigkeit zu erlangen, das kohlenſaure Kali zu zerſetzen, wenigſtens nicht bei gewöhnlicher Temperatur.

Butterſaures Natron. Es iſt minder zerfließlich als das Kaliſalz.

Butterſaurer Baryt. Es kryſtalliſirt in langen plattgedrückten Säulen, welche fettglänzend ſind, wie friſche Butter riechen, und faſt eben ſo ſchmecken, und zugleich etwas alkaliſch reagiren. 100 Theile Waſſer von 10° löſen 36 Theile dieſes Salzes auf. In waſſerfreiem Alkohol iſt es wenig löslich; an der Luft unveränderlich; im luftleeren Raum verliert es aber 2,25 Proz. Waſſer, ohne jedoch undurchſichtig zu werden.

Butterſaurer Strontian. Man bereitet ihn wie das vorige Salz. Sein Geſchmack iſt derſelbe, und er kryſtalliſirt gleichfalls in langen, plattgedrückten Säulen. 100 Theile Waſſer löſen 3,33 bei 4° C. davon auf.

Butterſaurer Kalk. Kryſtalliſirt in Nadeln oder ſehr zarten vollkommen durchſichtigen Prismen und gleicht den beiden vorigen Salzen. 100 Theile Waſſer von 15° löſen von dieſem Salze 17 Theile auf; minder löslich iſt es im warmen Waſſer, ſo daß die kalt bereitete Auflöſung beim Erwärmen ſo ſtark kryſtalliſirt, daß ſie faſt ganz erſtarrt.

Die erſtarrte Maſſe löſt ſich vollkommen wieder auf, wenn die Flüſſigkeit bis auf 16° wieder erkaltet. Um dieſe Erſcheinungen beſſer beobachten zu können, bringt man die Löſung in eine an der Lampe zugeſchmolzene Glasröhre. Erhitzt man anfangs den unteren Theil der Röhre dann den oberen, ſo ſieht man, daß die Kryſtallbildung unten beginnt und nach oben weiter fortſchreitet; ſo daß die Flüſſigkeit ſich endlich ganz verdickt. Taucht man die Röhre hierauf in kaltes Waſſer, ſo löſen ſich die Kryſtalle gänzlich wieder auf.

Zwei Theile butterſaurer Kalk und drei Theile butterſaurer Baryt im Waſſer aufgelöſt, geben beim freiwilligen Verdunſten octaedriſche Kryſtalle eines aus beiden butterſauren Salzen zuſammengeſetzten Doppelſalzes.

Butterſaures Blei. Das neutrale Salz kryſtalliſirt in feinen ſeidenglänzenden Nadeln; durch Abdampfen verliert es einen Theil ſeiner Säure, und verwandelt ſich leicht in wenig lösliches Drittel-butterſaures Blei, deſſen Auflöſung durch Kohlenſäure getrübt wird.

Butterſaures Kupfer. Es kryſtalliſirt in 8ſeitigen Säulen. Seine Auflöſung ſetzt bei 100° einen blauen Niederſchlag ab, welcher ſich ſchnell braun färbt.

Ziegenſäure.

Synon. Kapronſäure. Lat. Acidum caprinum. Franz. Acide caproïque.

Chevreul, Recherches sur les corps gras p. 134.

3065. Man erhält die Ziegenſäure aus ziegenſaurem Baryt, deſſen Bereitung bereits angegeben worden iſt. Man gießt nämlich auf 100 Th. dieſes Salzes 29,63 Th. Schwefelſäure, die man mit dem gleichen Gewichte Waſſers verdünnt. Der größere Theil der Ziegenſäure wird dadurch ausgeſchieden. Man kann noch eine kleine Menge durch Zugabe einer neuen Doſis Schwefelſäure, welche der vorigen gleich kömmt, erhalten. Die abgegoſſene Ziegenſäure wird dann 48 Stunden lang mit Chlorcalcium digerirt und nachher deſtillirt.

Die Ziegenſäure iſt ein leichtflüſſiges, farbloſes, ſehr entzündliches Oel von ſaurem und ſtechendem Geſchmack, welches hintennach noch ſüſſer als die Butterſäure ſchmeckt, und dem Geruche nach mit der Eſſigſäure und dem Schweiße Aehnlichkeit hat. Ihr ſpec. Gew. iſt 0,622 bei 26°. Bei 9 Grad unter Null erſtarrt ſie noch nicht. Zum Kochen bedarf ſie eine Temperatur, die 100° überſteigt. An der Luft verdampft ſie allmählig, und Waſſer von 7° löſt kaum 1,04 Proz. davon auf. Im waſſerfreien Alkohol iſt ſie dagegen in allen Verhältniſſen löslich. Die Ziegenſäure enthält nach Chevreul

24 At. Kohlenſtoff	—	917,28	oder	68,66
19 At. Waſſerſtoff	—	118,56		8,89
3 At. Sauerſtoff	—	300,00		22,45
1 At. waſſerfreie Ziegenſäure		1335,84		100,00

1 At. waſſerfreie Säure	—	1335,84	oder	92,23
1 At. Waſſer	— —	112,48		7,77
1 At. waſſerhaltige Ziegenſäure		1448,32		100,00

Ziegenſaure Salze oder Caproate. (Caproates). In den neutralen ziegenſauren Metallſalzen verhält ſich der Sauerſtoffgehalt der Baſis zu dem der Säure wie 1 : 3. Dieſe Salze riechen und ſchmecken der Säure ganz ähnlich. Sie zerſetzen ſich in der Hitze und riechen dabei aromatiſch. Die Löslichkeit dieſer Salze ſteht im Allgemeinen zwiſchen der der butterſauren und kuhſauren Salze, die ihnen entſprechen.

Ziegenſaures Kali. Es iſt leicht löslich; wird die Auflöſung langſam abgedampft, ſo erhält man eine durchſichtige Gallerte, welche in der Wärme ſich trübt.

Ziegenſaures Natron. Es trocknet zu einer weißen Maſſe ein.

Ziegenſaurer Baryt. 100 Theile Waſſer von $10\frac{1}{2}°$ löſen 8 Theile dieſes Salzes auf. Wenn dieſe Auflöſung kryſtalliſirt und die Temperatur überſteigt nicht 18°, ſo ſind die Kryſtalle ſechsſeitige Tafeln, welche, der Luft ausgeſetzt, weiß wie Talk werden. In mäßiger Hitze ſchmelzt der ziegenſaure Baryt.

Ziegenſaurer Kalk. Er kryſtalliſirt in 4ſeitigen, glänzenden Tafeln, die in der doppelten Menge Waſſers auflöslich ſind.

Kuhſäure.

Synon. Kaprinſäure. Lat. Acidum vaccinum. Franz. Acide caprique.

Chevreul, Recherches sur les corps gras p. 143.

3066. Wenn man den kuhſauren Baryt vom butterſauren und ziegenſauren geſchieden hat, ſo miſcht man 100 Theile dieſes pulveriſirten Salzes mit 83,6 Th. verglaſ'ter Phosphorſäure, welche in 240 Theilen Waſſers aufgelöſt worden, oder auch mit 47,5 Schwefelſäure, die man zuvor mit dem gleichen Gewichte Waſſers verdünnt hat. Die Kuhſäure ſcheidet ſich ab, und wird nun über Chlorcalcium deſtillirt, mit dem man ſie zuvor längere Zeit in Berührung gelaſſen hat.

Die Kuhſäure kryſtalliſirt in kleinen Nadeln, welche bei 18° flüſſig werden. Ihr ſpeziſiſches Gewicht beträgt bei

dieſer Temperatur 0,910. Sie deſtillirt unverändert in einer 100° noch überſteigenden Temperatur. Waſſer von 20° löſt kaum $\frac{1}{1000}$ ſeines Gewichtes davon auf; der Alkohol dagegen löſt ſie in allen Verhältniſſen auf. Sie hat einen Bockgeruch und riecht zugleich nach Schweiß.

Nach Chevreul enthält ſie:

39 At. Kohlenſtoff . . .	1357,9	oder	74,11	100
29 At. Waſſerſtoff . .	181,2		9,74	
3 At. Sauerſtoff . .	300,0		16,15	
1 At. waſſerfr. Kuhſäure	1839,1		94,21	100
2 At. Waſſer	112,5		5,79	
1 At. waſſerhalt. Säure	1951,6			

Kuhſaure Salze oder Caprate (Caprates). Der Sauerſtoffgehalt der Säure beträgt das Dreifache der Sauerſtoffmenge, welche in dem zu ihrer Sättigung erforderlichen Oxydquantum enthalten iſt. Die feuchten Caprate riechen und ſchmecken nach ihrer Säure. In der Hitze zerſetzen ſie ſich, unter Verbreitung eines aromatiſchen, aber zugleich bockähnlichen Geruches, der von einem beſondern brenzlichen Oel herrührt.

Kuhſaurer Baryt. Er erfordert zu ſeiner Auflöſung das 200ſache Gewicht Waſſer von 20°. Die aus der wäſſerigen Auflöſung ſich bildenden Kryſtalle verlieren beim Erhitzen 2,2 Proz. an Gewicht, ohne daß ſich ihr Glanz vermindert. Dieſes Salz ſchmilzt, ehe es ſich zerſetzt. Es ſchmeckt bitter und alkaliſch. Die wäßrige Auflöſung deſſelben zerſetzt ſich nach und nach von ſelbſt.

Butyrin. (Butyrine).

Chevreul, Recherches sur les corps gras, p. 192.

3067. Chevreul bezeichnet mit dieſem Namen die aus der Butter geſchiedene Fettſubſtanz, die ihm die drei vorher aufgezählten Säuren lieferte. Wahrſcheinlich iſt ſie nicht vollkommen rein, ſondern ein Gemenge verſchiedener Verbindungen. Nach Chevreul hat das Butyrin folgende Eigenſchaften.

Bei 19° iſt es leichtflüſſig und wiegt 0,908. Es iſt faſt immer gelb gefärbt, allein dieſe Farbe ſcheint ihm nicht eigenthümlich zu ſeyn, denn es giebt auch Butterſorten, welche ein beinahe ganz farbloſes Butyrin liefern. Es riecht wie warme Butter und wird erſt bei 0° ſtarr.

Auf die Reagenspapiere wirkt das Butyrin nicht, löſt ſich im Waſſer gar nicht, wohl aber in allen Verhältniſſen in kochendem Alkohol von 0,822 ſpec. Gew. auf. Eine Auflöſung von 20 Th. Butyrin in 100 Th. kochendem Alkohol ſchien ſich beim Erkalten zu trüben, während 120 Th. Butyrin, in 100 Th. Alkohol aufgelöſt, durchſichtig blieben. Wahrſcheinlich iſt die letztere Flüſſigkeit als eine Auflöſung des Alkohols in Butyrin zu betrachten.

Deſtillirt man eine, nur wenig Butyrin enthaltende, Alkoholauflöſung, ſo wird dieſes Fett ſauer. Läßt man aber das ſaure vom Weingeiſt geſchiedene, nicht überdeſtillirte Butyrin mit in Waſſer eingerührter kohlenſaurer Magneſia digeriren, ſo erhält man nur Spuren von butterſaurer Magneſia; es iſt daher nur ſehr wenig Säure frei geworden. Das alſo behandelte Butyrin reagirt nicht mehr auf Lackmus, und hinterläßt nach dem Einäſchern keinen Rückſtand.

Das Butyrin verſeift ſich leicht, und liefert dann nicht weniger als fünf Säuren, nämlich: Ziegenſäure, Kuhſäure, Butterſäure, Margarinſäure, Oelſäure und endlich noch Glycerin oder Oelſüß. Geſchieht die Verſeifung durch Kali und zerſetzt man die erhaltene Seife durch Phosphorſäure, ſo erhält man eine wäßrige Flüſſigkeit und eine Schicht, welche aus Margarin- und Oelſäure beſteht.

Wird die wäßrige Flüſſigkeit deſtillirt, ſo liefert ſie ein ſaures Produkt, welches die Butterſäure, Kuhſäure und Ziegenſäure enthält; als fixer Rückſtand bleibt das Oelſüß.

Sabadillſäure.

Synon. Lat. Acidum sabadillicum. **Franz.** Acide cévadique.

Pelletier und Caventou, Gilberts Annalen LXV. 355.

3068. Die Sabadillſäure wird aus dem Oele dargeſtellt, welches man aus dem Sabadillſaamen, der Frucht von

Veratrum sabadilla erhält. Man zieht dieſen Saamen durch Aether aus, und ſcheidet dieſen wieder durch Verdampfen oder Deſtillation ab. Das rückſtändige Oel wird durch Kali verſeift, und die gewonnene Seife in ſabadillſauren Baryt verwandelt, ganz auf die nämliche Weiſe, wie man bei Bereitung der Verbindungen der Baryterde mit der Butterſäure ꝛc. verfährt.

Das Barytſalz wird dann in einer Retorte durch Phosphorſäure, von der Konſiſtenz eines Syrups, zerſetzt; die abgeſchiedene Sabadillſäure ſublimirt ſich in weißen, perlmutterglänzenden Nadeln. Dem Geruche nach hat dieſe Säure Aehnlichkeit mit der Butterſäure; ſie ſchmilzt bei 20° und erfordert zur Sublimation nur einige Grade mehr. Im Waſſer, im Aether und Alkohol iſt ſie löslich.

Crotonſäure.

Synon. Jatrophaſäure. Lat. Acidum crotonicum. Franz. Acide crotonique. Acide iatrophique.

Pelletier und Caventou, Buchner Repert. der Pharmazie VI, 300. Buchner, deſſen Repert. f. d. Pharm. XIX, 185. XIV, 304. Brandes, deſſen Archiv des Apoth. Ver. IV, 173. Kaſtner, deſſen Archiv f. geſ. Naturl. XVII, 125.

3069. Man bereitet dieſe Säure aus dem Granatillſaamen, indem man das Oel dieſes Saamens durch Aether oder Alkohol auszieht, und dann daſſelbe Verfahren befolgt, wie bei Darſtellung der Delphinſäure, Bockſäure u. ſ. w. Dieſes Oel läßt ſich ſogar verſeifen, wenn man den ausgehülſ'ten und geſtoßenen Saamen mit Aetzkali kocht. Man zerſetzt den crotonſauren Baryt durch ſyrupdicke Phosphorſäure in einem Deſtillirapparat, deſſen Vorlage bis zu 5° unter Null abgekühlt werden muß.

Die Crotonſäure iſt ölartig, und erſtarrt bei 5° unter Null. Sie verflüchtigt ſich ſchon merklich bei 2 bis 3 Grad unter Null, und verbreitet dann einen durchdringenden, eckelerregenden Geruch, der Augen und Naſe reizt. Ihr Geſchmack iſt ſcharf, verurſacht Entzündungen und wirkt giftig.

Crotonſaure Salze oder Crotonate. (Crotonates). Sie ſind ſämmtlich geruchlos.

Das crotonſaure Kali kryſtalliſirt in rhomboidalen Prismen, welche an der Luft ſich nicht verändern und in Alkohol von 0,85 ſchwierig auflöslich ſind.

Der crotonſaure Baryt iſt in Waſſer und Alkohol ſehr löslich. Das Magneſia-Crotonat löſt ſich dagegen im Waſſer nur ſehr wenig auf.

Das ſchwefelſaure Eiſenoxydul wird durch ein *auflösliches* Crotonat iſabellgelb gefällt; dagegen liefern die Kupfer-, Blei- und Silberſalze weiße Niederſchläge mit crotonſaurem Ammoniak.

Bockſäure.

Synon. Hircinſäure. Lat. Acidum hircicum. Franz. Acide hircique.

Chevreul, a. a. O. p. 151.

3070. Man verſeift vier Theile Bock- oder Hammeltalg mit 1 Th. Aetzkali und 4 Theilen Waſſer. Die verdünnte Auflöſung der Seife wird dann mit Phosphorſäure oder Weinſteinſäure zerſetzt; und man verfährt genau auf dieſelbe Weiſe, als wenn man das Gemenge von butterſaurem, kuhſaurem oder ziegenſaurem Baryt darſtellen will.

Man erhält ſo den bockſauren Baryt, welchen man zerſetzt, indem man ihn mit gleichen Mengen Schwefelſäure und Waſſer deſtillirt. Die Bockſäure ſchwimmt dann in der Vorlage auf der Flüſſigkeit, und wird jetzt mit Chlorcalcium deſtillirt.

Dieſe Säure iſt ſelbſt bei 0° noch liquid, wenig im Waſſer löslich, dagegen leicht löslich in Alkohol. Sie röthet das Lackmuspapier, und riecht theils nach Eſſigſäure, theils bockartig. Am deutlichſten zeigt ſich dieſer Geruch im bockſauren Ammoniak.

Bockſaure Salze oder Hirciate. (Hirciates). Man kennt dieſe Salze noch ſehr wenig, und Chevreul ſchloß nur aus einem Verſuche, den er mit einer ſehr kleinen Menge bockſauren Baryt anſtellte, daß in einem neutralen Hirciate

das mit 100 Th. Säure verbundene Oxyd 8,13 Th. Sauerſtoff enthalte.

Bockſaures Kali. Es iſt ein zerfließliches Salz. Bockſaurer Baryt iſt wenig im Waſſer löslich.

Hircin oder Hammeltalgfett.

Chevreul a. a. O. p. 195.

3071. Noch hat man dieſes Fett nicht in ſolcher Menge dargeſtellt, um es ſo genau wie das Thranfett und Butterfett unterſuchen zu können. Ein weſentlicher Charakter desſelben iſt, daß es beim Verſeifen Bockſäure liefert. Es findet ſich im Bock- und Hammeltalg und bildet mit dem Olein den flüchtigen Theil des Talges. Im Alkohol iſt es weit löslicher als das Olein.

Delphinſäure.

Synon. Lat. Acidum phocaenicum. Franz. Acide phocénique oder delphinique.

Chevreul a. a. O. p. 99.

3072. Man gewinnt dieſe Säure aus der Seife, welche mittelſt Kali aus dem Thran des Delphins (Delphinus globiceps) oder noch beſſer aus demjenigen Antheil dieſes Thrans, welcher in der Kälte in einem höchſtens gleichen Gewicht kalten, etwas mit Waſſer verdünnten Alkohols aufgelöſt bleibt, bereitet wird. Man ſtellt daraus zuerſt den delphinſauren Baryt dar, und zerſetzt dieſen dann, indem man auf 100 Th. des Salzes 205 Th. aufgelöſte Phosphorſäure von 1,12 ſpez. Gew. oder 33,4 konzentrirte Schwefelſäure anwendet, die mit dem doppelten Gewicht Waſſers verdünnt worden. Es ſcheidet ſich dann faſt alle Delphinſäure aus der Flüſſigkeit ab, und die kleine Menge, welche noch aufgelöſt bleibt, kann mit viel Waſſer gemengt, durch Deſtillation erhalten werden.

Chevreul fand die Delphinſäure in dem Wallrath und in den Beeren des Schneeballenſtrauchs (Viburnum opulus).

Die Delphinſäure hat Aehnlichkeit mit einem flüchtigen Oel, und iſt noch bei 9° unter Null flüſſig. In freier Luft

verflüchtigt ſie ſich ziemlich ſchnell, obgleich ihr Siedepunkt 100° überſteigt. Bloß bei Abſchluß der äußern Luft deſtillirt ſie unverändert über. Sie riecht ſtark und zwar nach Eſſigſäure, ranziger Butter oder altem Delphinthran. Ihr Geſchmack iſt brennend und hinterläßt einen ätheriſchen Geſchmack nach Reinettenäpfeln. Das ſpec. Gewicht iſt 0,932. Waſſer löſt bei 30° nur $\frac{1}{18}$ ſeines Gewichtes davon auf; Alkohol von 0,795 miſcht ſich in allen Verhältniſſen damit. Kommt die wäßrige Auflöſung mit etwas Luft zuſammen, ſo findet eine Zerſetzung ſtatt, und es nimmt dieſelbe den Geruch des mit Fiſchthran zugerichteten Leders an. Phosphorſäure ſcheidet aus dieſer Auflöſung den größten Theil dieſer Säure ab. Nach Chevreuls Analyſe ſcheint die Delphinſäure zu enthalten:

20 At. Kohlenſtoff . . .	765,20	oder:	66,02
15 At. Waſſerſtoff . . .	93,80		8,10
3 At. Sauerſtoff . . .	300,00		25,88
1 At. waſſerfr. Delphinſäure	1159,00		100,00

Die waſſerhaltige Säure beſteht aus

1 At. waſſerfreier Säure . .	1159,00	oder:	91,15
2 At. Waſſer	112,48		8,85
1 At. waſſerhaltige Säure	1271,48		100,00

Delphinſaure Salze oder Phocenate (Phocénates). In dieſen Salzen beträgt der Sauerſtoffgehalt der Baſis den dritten Theil der in der Säure enthaltenen Sauerſtoffmenge. Die Phocenate ſind geruchlos, ſelbſt wenn ſie bis 100° erhitzt werden; allein unter Mitwirkung der Wärme iſt ſelbſt ſchon die Kohlenſäure fähig, ſie zu zerſetzen, und dann entwickeln ſie den eigenthümlichen Geruch nach Delphinſäure.

Erhitzt man ſie an der Luft, ſo liefert ſie eine aromatiſch riechende Subſtanz, die ſich auch durch bloße Deſtillation der Delphinſäure ſchon erzeugt. Die delphinſauren Salze liefern bei der Deſtillation ein in Kali unlösliches, ſtark riechendes Oel, welches Phocenon oder irgend ein Kohlenwaſ-

ſerſtoff ſeyn muß. Alle neutralen Phocenate ſind im Waſſer löslich.

Delphinſaures Kali. Man erhält es durch Zuſammenbringen der Delphinſäure mit kohlenſaurem Kali. Es hat einen ſtechenden ſüßlichen, hintennach alkaliſchen Geſchmack. Es deliquescirt ſtark; ſeine Auflöſung verliert durch Abdampfen leicht etwas Säure; auch das delphinſaure Natron iſt zerfließlich.

Delphinſaurer Baryt. Er kryſtalliſirt in durchſichtigen, glänzenden Säulen uud reagirt ſchwach alkaliſch. An der Luft verwittert er und verliert 2,44 Prozent Waſſer. Er löſt ſich in dem Doppelten ſeines Gewichts Waſſer von 15° auf; bedarf aber nur das gleiche Gewicht Waſſer von 20° zur Auflöſung. Eine verdünnte Auflöſung zerſetzt ſich nach und nach von ſelbſt und verbreitet einen Geruch nach altem Käſe, indem ſich kohlenſaurer Baryt und ſchleimige Flocken abſetzen.

Delphinſaurer Strontian. Dieſes Salz iſt zerfließlich.

Delphinſaures Blei. Das Neutralſalz iſt im Waſſer ſehr löslich und verwandelt ſich leicht beim Abdampfen ſeiner Auflöſung in Drittel-delphinſaures Blei; dieſes baſiſche Salz iſt im Waſſer ſehr wenig löslich und ſeine Auflöſung wird ſchon durch die Kohlenſäure der Luft getrübt.

Thranfett (Phocénine).

Chevreul a. a. O. p. 190.

3073. Das Thranfett iſt bei 17° ſehr flüſſig. Sein ſpezifiſches Gew. iſt 0,954. Es beſitzt einen ſchwer zu beſchreibenden Geruch, in welchem man jedoch etwas Aetherähnliches, gemengt mit dem Geruche der Delphinſäure erkennt. Auf die Pflanzenpapiere reagirt es nicht. Der Alkohol löſt es in der Siedhitze in großer Menge auf. Deſtillirt man eine ſehr verdünnte Alkohollöſung, ſo erhält man Thranfett, welches das Lackmus röthet; allein die Menge der frei gewordenen Säure iſt ſehr gering, wovon man ſich

überzeugt, wenn man das Thranfett mit Magneſia behandelt. 100 Theile Thranfett mit Kali verſeift gaben:

Trockene Delphinſäure . .	32,82	106,82.
Oelſüß	15,00	
Waſſerhalt. Oleinſäure . .	59,00	

Man erhält das Thranfett, indem man den Thran des Delphins mit kochendem Alkohol behandelt, ſo daß er ſich auflöſt. Beim Erkalten ſetzen ſich die gewöhnlichen Fette ab, und das Thranfett konzentrirt ſich im Alkohol, woraus man es durch Abdampfen gewinnt. Löſt man es aufs Neue in ſchwachem Alkohol auf, ſo ſondert ſich zwar eine Fettſubſtanz daraus ab, allein es läßt ſich auf dieſe Weiſe nicht gänzlich davon reinigen.

Fettſäure.

(Acide sébique, oder Acide sébacique von Thenard).

3074. Dieſe Säure wurde von Thenard entdeckt. Man erhält ſie, wenn man einige Kilogrammen Talg der Deſtillation unterwirft, und das Produkt mit kochendem Waſſer behandelt, welches die Fettſäure aufnimmt. Die wäßerige Flüſſigkeit, nachdem ſie erkaltet und dekantirt worden, wird mit eſſigſaurem Blei behandelt, welches ſogleich einen Niederſchlag von fettſaurem Blei erzeugt. Nachdem dieſes ausgeſüßt und getrocknet iſt, wird es durch verdünnte Schwefelſäure zerſetzt. Die frei gewordene Fettſäure löſt ſich ſehr leicht auf, wenn man die Flüſſigkeit kochen läßt, und kryſtalliſirt beim Erkalten wieder daraus. Durch wiederholtes Umkryſtalliſiren reinigt man ſie gänzlich von Schwefelſäure; dieſe Säure iſt geruchlos, und faſt ebenſo ganz geſchmacklos, röthet aber das Lackmus. Sie kryſtalliſirt in farbloſen Nadeln mit Perlmutterglanz. Erhitzt ſchmilzt ſie und verflüchtigt ſich; im warmen Waſſer iſt ſie leichter löslich als im kalten und wird auch vom Alkohol aufgenommen. Gießt man eine ſtarke Säure in ein konzentrirtes fettſaures Salz, ſo fällt Fettſäure nieder. Dieſe enthält:

C^{20}	. .	765,20	65,69
H^{16}	. .	100,00	8,58
O^{3}	. .	300,00	25,73
Waſſerfreie Fettſäure		1165,20	100,00

Die waſſerhaltige Säure enthält ein Atom Waſſer.

Fettſaure Salze. Das fettſaure Kali, Natron und Ammoniak ſind auflöslich; dagegen aber ſind die Blei- Queckſilber- und Silberſalze dieſer Säure unlöslich.

Baldrianſäure.

Synon. Valerianſäure. Lat. Acidum valerianicum. Franz. Acide valérique oder valérianique.

Grote Brandes Archiv f. d. Pharm. XXXIII, 160. XXXVIII, 1. — Pentz, ebend. XXVIII, 3. — Trommsdorff, neues Journ. der Pharm. XXIV. 1, 134. Winkler, Buchner Rep. XXXXIV, 180. Trautwein, Kaſtners Archiv f. Ch. u. Met. VIII. 281 u. 459.

3075. Man gewinnt dieſe Säure aus der Baldrianwurzel, indem man ſie mit Waſſer der Deſtillation unterwirft. Es geht in die Vorlage Waſſer und ein Oel über, welche beide Baldrianſäure enthalten. Das Waſſer wird durch kohlenſaures Kali geſättigt, und das Oel mit Aetzkali geſchüttelt. Die wäßrigen Flüſſigkeiten werden hierauf vereinigt und durch Abdampfen konzentrirt; auf die konzentrirte Salzmaſſe wird dann ſo viel Schwefelſäure gegoſſen, als zur Sättigung des Alkalis erforderlich iſt, und das Ganze bis zur Trockne deſtillirt. Man erhält nun in dem Recipienten eine Auflöſung von Baldrianſäure in Waſſer, auf welcher die übrige Säure als ein öliges Hydrat ſchwimmt.

Trommsdorff räth, das ſaure Oel mit kohlenſaurer Magneſia zu deſtilliren. Das Oel geht als neutrale Flüſſigkeit über, und es bleibt baldrianſaure Magneſia in der Retorte, der man gerade ſo viel Schwefelſäure zugiebt, als die Magneſia erfordert, wodurch dann die Baldrianſäure abgeſchieden wird. Ueber Chlorcalcium darf dieſe Säure nicht deſtillirt werden, weil ſie dadurch zerſetzt würde.

Die waſſerhaltige Baldrianſäure kocht bei 132° und erſtarrt noch nicht bei 21° unter Null. Ihr ſpec. Gewicht iſt 0,944 und nach Trautwein nur 0,930. Sie brennt mit hellleuchtender Flamme, und macht auf Papier Fettflecken, welche wieder bei gelindem Erhitzen verſchwinden.

Dieſe Säure iſt ölartig, farblos, löſt ſich in der 30fachen Menge Waſſers, in allen Verhältniſſen aber in Alkohol und Aether auf. Terpentinöl löſt nur wenig davon auf. Ihr ſauerer und ſtechender Geruch theilt ſich allen *Baldrian*-Präparaten mit. Sie ſchmeckt ſauer und erzeugt auf der Zunge einen weißen Fleck. Nach Eſſling enthält die Baldrianſäure:

20 At. Kohlenſtoff . .	765,20	59,3
20 At. Waſſerſtoff . .	125,00	9,7
4 At. Sauerſtoff .	400,,00	31,0
1 At. waſſerhalt. Säure	1290,20	100.0
20 At. Kohlenſtoff . .	765,20	64,9
18 At. Waſſerſtoff . .	112,50	9,5
3 At. Sauerſtoff . .	300,0	25,6
1 At. waſſerfreie Säure	1177,70	100.0

Dieſe Säure zerſetzt nicht allein die kohlenſauren Salze, ſondern treibt ſogar die Benzoeſäure aus ihren Verbindungen.

Baldrianſaure Salze oder Valerate. (Valérates). Alle bekannten, neutralen baldrianſauren Salze ſind im Waſſer auflöslich, und beſitzen einen eigenthümlichen Geſchmack.

Das Kali- und Natron-Valerat ſind zerfließlich. Die ſehr konzentrirten Auflöſungen nehmen beim Erkalten gallertartige Konſiſtenz an.

Der baldrianſaure Baryt trocknet beim Abdampfen aus, ohne zu kryſtalliſiren; er zerfließt an der Luft nicht.

Die Valerate des Kalks und der Magneſia kryſtalliſiren in kleinen Nadeln; das letztere Salz zeichnet ſich durch ſeinen zuckerſüßen Geſchmack beſonders aus.

Das baldrianſaure Blei ſetzt ſich, bei langſamem Abdampfen ſeiner Auflöſung, in blättrigen Kryſtallen ab. Wird die Solution aber ſchnell konzentrirt, ſo nimmt ſie Syrupskonſiſtenz an und wird beim Erkalten dick wie Terpentin.

Das baldrianſaure Queckſilberoxyd löſt in der Siedhitze einen Ueberſchuß der Baſis auf, läßt aber beim Erkalten ein baſiſches Salz fallen.

Das durch doppelte Wahlverwandtſchaft erhaltene baldrianſaure Silber erſcheint in käſigen Flocken, welche nach einigen Tagen in eine kryſtalliniſche Maſſe ſich verwandeln. Es löſt ſich in Waſſer auf und ſcheidet ſich aus dieſem Löſungsmittel bei gelindem Abdampfen in glänzenden Blättchen wieder ab.

Es leuchtet ein, daß die baldrianſauren Salze noch genauer zu ſtudiren ſind. Was die Säure ſelbſt betrifft, ſo möchte erſt noch zu unterſuchen ſeyn, ob ſie nicht durch einfache Oxydation des Baldrianöls entſteht, wofür die ſtöchiometriſche Formel dann $C^{20}H^{20}O^{2}$ wäre, was Aehnlichkeit mit der Zuſammenſetzung des waſſerhaltigen Terpentinöls $C^{20}H^{16}+H^{4}O^{2}$ hätte, welches Blanchet und Sell analyſirt haben. Meine Analyſe ſtimmt aber nicht mit der ihrigen überein. Uebrigens ſtünde ſonach doch das Baldrianöl in ſehr einfacher Beziehung zu dem Terpentinöl, weil letzteres das erſtere durch bloße Abſorption des Waſſers zu erzeugen vermag.

Die nähere Beziehung, in welcher die ätheriſchen Oele zu den flüchtigen Fettſäuren zu ſtehen ſcheinen, zeigt, daß die Anzahl der letzteren in der Folge ſehr beträchtlich werden kann, und beweiſt ferner, daß dieſe Körper der Benzoeſäure angereiht werden müſſen, wie bereits früher erwähnt worden; übrigens darf man wohl mit Recht zwiſchen der Baldrianſäure und dem Baldrianöl ähnliche Verhältniſſe annehmen, als diejenigen ſind, welche zwiſchen der Benzoeſäure und dem Bittermandelöl exiſtiren.

Talgſäure.

Synon. Stearinſäure. Lat. Acidum stearicum. Franz. Acide stéarique.

Chevreul, a. a. O. p. 21. Braconnot, Ann. de Chim. XCIII, 250. Gusserow, Berl. Jahresbericht. Jahrg. XXX, 2, 1.

3076. Der Name dieſer Säure wird von dem griechiſchen Wort στεαρ, Talg, hergeleitet, theils weil ſich dieſelbe in großer Menge bei der Verſeifung des Talges bildet, theils aber auch, weil ſie am meiſten zur feſten Konſiſtenz der Fettſubſtanzen beiträgt. Sie iſt geſchmack- und geruchlos, ſchmilzt bei 70° C. und kryſtalliſirt beim Erſtarren in glänzenden, verworren durch einander gewachſenen Nadeln. Sie röthet Lackmus, wenn ſie erwärmt wird. In kochendem Alkohol löſt ſie ſich in jedem Verhältniß auf; ſehr konzentrirte Auflöſungen ſetzen bei mäßigem Erkalten anfangs perlmutterartig glänzende Blättchen ab, zuletzt aber erſtarrt die ganze Maſſe.

In einem gleichen Gewichte Aether löſt ſie ſich vollſtändig auf und kryſtalliſirt daraus wieder beim Erkalten.

Deſtillirt man die Säure unter gewöhnlichem Luftdruck, ſo wird eine kleine Menge davon zerſetzt. Im luftleeren Raume deſtillirt ſie unverändert über. Sie entzündet ſich und brennt an der Luft gleich dem Wachſe.

Die Stearinſäure löſt ſich auch in Schwefelſäure auf, mit welcher ſie eine Verbindung eingeht, die durch Waſſer im kryſtalliſirten Zuſtande gefällt wird. Beide Säuren zerſetzen ſich in der Hitze wechſelſeitig. Die Salpeterſäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein, löſt ſie aber in der Wärme auf und bildet dann eine neue Säure aus ihr.

Die Talgſäure iſt unter den drei Säuren, welche die gewöhnlichen Fette liefern, minder ſchmelzbar, und auflöslich in den verſchiedenen Auflöſungsmitteln; ferner ſind ihre Salze ebenfalls weniger ſchmelzbar, härter und minder löslich als die entſprechenden margarin- und ölſauren Salze.

Am beſten läßt ſich die reine Stearinſäure darſtellen, wenn man doppelt ſtearinſaures Kali, während des Kochens mit Waſſer, durch Salzſäure zerſetzt.

Von der noch anhängenden Säure wird ſie durch Waſchen mit warmem Waſſer gereinigt, dann in kochendem Alkohol aufgelöſt, woraus ſie wieder beim Erkalten kryſtalliſirt;

man kann zu dieſem Zwecke auch das neutrale Stearat ſtatt des ſauren anwenden, und weiter unten wird gezeigt werden, daß dieſe Salze ſich ſogleich bilden, wenn das Stearin verſeift wird.

Nach Chevreul enthält dieſe Säure:

140 At. Kohlenſtoff	. 5356,4	oder	80,02
134 At. Waſſerſtoff	. 837,6		12,51
5 At. Sauerſtoff	. 500,0		7,47
2 At. Säure . .	. 6694,0		100,0

Die waſſerhaltige Säure beſteht aus:

1 At. Säure . .	. 3347,0	oder	96,7
2 At. Waſſer . .	. 112,5		3,3
	3459,5		990

Dieſe Säure wird nicht allein in Verbindung mit Alkalien als Seife angewendet, ſondern auch im freien Zuſtande mit Margarinſäure gemiſcht; man verfertigt die ſchönſten Kerzen daraus, welche den Wachskerzen an Weiße gleich kommen, dem übrigen Ausſehen nach aber mehr den Talglichtern ähnlich ſind. Man wendet dieſe Fettſäure bald für ſich allein, bald mit Wachs gemiſcht an.

3077. **Talgſaure Salze oder Stearate** (Stearates). In den neutralen Stearaten, gleichwie in den Phosphaten, iſt der Sauerſtoffgehalt der Säure zwei und ein halb Mal größer als der des Oxydes.

Talgſaures Kali. Das Neutralſalz ſchmeckt ſchwach alkaliſch. An der Luft iſt es unveränderlich und ſchmelzt bei 100° noch nicht. 1 Th. deſſelben löſt ſich in 6¾ Th. abſoluten kochenden Alkohols auf, und in 10 Th. Weingeiſt von 0,821 bei 66°. Die Auflöſung trübt ſich bei 55° und erſtarrt bei 38°. In der Kälte löſt der Alkohol nur 0,00432 ſeines Gewichts davon auf. Das Waſſer zerſetzt das talgſaure Kali, indem es ihm einen Theil ſeiner Baſis entzieht. Bringt man aber dieſes Salz mit der 40 bis 50fachen Menge Waſſers zuſammen, ſo löſt es ſich in der Siedhitze darin auf. Beim Erkalten wird die Auflöſung ſchleimig, in Folge einer eintretenden Zerſetzung, welche noch befördert wird, wenn man der

kochenden Auflöſung noch 40 — 50fache Menge Waſſers beifügt. Es ſetzt ſich dann doppelt-talgſaures Kali in kryſtalliniſchen Blättchen ab. Derſelbe Erfolg findet ſtatt, wenn man zur Alkohollöſung viel Waſſer giebt, oder wenn man auf 1 Th. kryſtalliſirten Salzes 3000 bis 5000 Th. kaltes Waſſer gießt. In dieſen Fällen hält das Waſſer nur Kali mit Spuren von Stearinſäure zurück. Läßt man im Gegentheil Aether mit talgſaurem Kali kochen, ſo entziehen 100 Th. deſſelben dieſem Salze 0,16 doppelt-talgſaures Kali, und die Flüſſigkeit trübt ſich beim Erkalten nicht.

Das talgſaure Kali beſteht aus:

1 At. Talgſäure	. .	3347,00 oder	85,04
1 At. Kali	. . . .	589,91	14,96
		3936,91	100,00

Man erhält es, wenn man 2 Th. Stearinſäure, 2 Th. Aetzkali mit 40 Th. Waſſer, oder auch 1 Th. doppelttalgſaures Kali mit 1 Th. Kali digerirt. Während des Erkaltens ſcheidet ſich dann das neutrale Salz in Körnern ab, und es bleibt Aetzkali in der Flüſſigkeit. Man nimmt nun das Salz heraus, und löſt es in der 15 bis 20fachen Menge kochenden Alkohols von 0,821 ſpec. Gew. auf. Beim Erkalten kryſtalliſirt es daraus in glänzenden Blättchen. Man kann das talgſaure Kali auch durch Behandlung der Kaliſeife mit Alkohol erhalten. Um dieſe aber zu bereiten, bringt man in eine Abdampfſchale 100 Th. Schöpſentalg, (oder in Ermanglung deſſelben Schweinsfett oder Rindstalg), 100 Th. Waſſer und 25 Th. Aetzkali; man erhitzt alles zuſammen bis ungefähr 100°, giebt während der Operation immer ſo viel Waſſer wieder hinzu, als verdampft, und rührt beſtändig dabei um. Die Verſeifung hat ſtattgefunden, wenn alles Fett verſchwunden iſt, und man nur eine homogene Auflöſung hat; dieſe iſt dann ein Gemenge von talgſaurem, ölſaurem und margarinſaurem Kali. Man behandelt dieſes nun mit Alkohol, welcher das talgſaure Kali und das margarinſaure und ölſaure Salz entweder aufnimmt oder zurückläßt. Die ſauren Salze laſſen ſich dagegen leichter von einander ſcheiden.

Doppelt-talgſaures Kali. Man löſt 1 Th. Seife deren Bereitung ſo eben beſchrieben worden, in 6 Th. Waſſer unter Mitwirkung der Wärme auf, und giebt dann zur Auflöſung 50 bis 60 Th. kaltes Waſſer. Es ſetzt ſich eine perlmutterglänzende Maſſe ab, die aus doppelt-talgſaurem und doppelt-margarinſaurem Kali beſteht. Fügt man hierauf abermals Waſſer zu, ſo kann man noch ein neues Quantum dieſer Salze gewinnen, das nun aber ſchon mit doppelt-ölſaurem Kali gemengt iſt. Man löſt dieſe Kryſtalle in der 20 bis 24fachen Menge warmen Alkohols von 0,82 auf, und aus dieſer Auflöſung ſetzt ſich dann beim Erkalten das Biſtearat ab, welches nun von Bioleat und größtentheils auch von Bimargarat frei iſt. Durch wiederholtes Auflöſen in Alkohol und Umkryſtalliſiren wird es vollkommen gereinigt; ſeine Reinheit läßt ſich daran erkennen, daß die daraus abgeſchiedene Säure erſt bei 70° ſchmilzt.

Das Kalibiſtearat bildet ſilberglänzende Schuppen, die geruchlos ſind, ſich ſanft anfühlen, und bei 100° noch nicht ſchmelzen. Kaltes Waſſer verändert dieſes Salz nicht, aber durch viel kochendes Waſſer kann es zerſetzt werden, indem es ihm Alkali entzieht und es in Quadriſtearat umwandelt. Der Aether verwandelt es in der Siedhitze in ein neutrales Stearat, das als Rückſtand bleibt, und in Stearinſäure, welche ſich mit Spuren von Kali auflöſt. 100 Th. abſoluter Alkohol löſen in der Siedhitze 27 Th. doppelt-ſtearinſaures Kali auf, halten aber bei 24° nur 0,36 Th. davon zurück. Ein kleiner Antheil dieſes Salzes wird durch den Weingeiſt ſogar zerſetzt, der mit dem Biſtearat etwas Stearinſäure auflöſt. Das in Alkohol aufgelöſte Biſtearat reagirt nicht auf die Pflanzenfarben. Mit etwas Waſſer aber in Berührung gebracht, zeigt es ſaure Reaction. Durch große Mengen Waſſers wird es zerſetzt, und es fällt ein Quadriſtearat nieder, während die Auflöſung alkaliſch wird; es wird ſonach hierdurch eine entgegengeſetzte Reaction ausgeübt. Das doppelt-talgſaure Kali beſteht aus:

2 At. Stearinſäure	6694,00	oder	90,53
1 At. Kali . . .	589,91		7,96
2 At. Waſſer . .	112,50		1,51
	7396,41		100,00

Vierfach-talgſaures Kali. Dieſes Salz ſchwillt im Waſſer auf, ohne ſich aufzulöſen. Im kochenden Waſſer ſchmilzt es.

Talgſaures Natron. Die Talgſäure bietet mit Natron faſt dieſelben Erſcheinungen dar, wie mit Kali. Der Alkohol, welcher in der Wärme $\frac{1}{25}$ neutrales talgſaures Natron aufgelöſt hat, erſtarrt beim Erkalten zu einer gallertartigen Maſſe, welche ſich nach und nach in glänzende durchſcheinende Blättchen verwandelt, die etwas alkaliſch ſchmecken. Es löſt ſich langſam und in äußerſt geringer Menge im kalten Waſſer auf. 100 Theile Alkohol von 0,821 löſen in der Siedhitze 5 Theile talgſaures Natron auf, bei 10° aber nur 0,2 Th. Der Aether, welcher mit dieſem Salz gekocht wird, trübt ſich beim Erkalten wieder, und hat jedoch nur 0,0015 davon aufgelöſt, in welcher Auflöſung ein Säureüberſchuß vorhanden iſt.

Talgſaurer Baryt. Man bereitet ihn durch doppelte Wahlverwandtſchaft aus kochenden Auflöſungen. Er iſt pulverig, unlöslich, geruchlos und ſchmilzt bei hinreichend hoher Temperatur. Gleiches Verhalten zeigen der talgſaure Strontian und Kalk.

Talgſaures Bley. Das doppelt-talgſaure Blei iſt gerade ſo zuſammengeſetzt wie das entſprechende Kaliſalz. Es ſchmilzt bei 95—100°; der Alkohol löſt ungefähr $\frac{1}{60}$ davon auf, in welcher Auflöſung ſich etwas mehr als 2 Antheile Säure gegen 1 Antheil Baſis befinden. Der Aether entzieht ihm etwas Säure. Heißes Terpentinöl löſt es in jedem Verhältniß auf.

Das neutrale Stearat iſt im Terpentinöl ebenfalls in jedem Verhältniß auflöslich. Im Aether löſt es ſich nicht auf; dagegen in dem 80fachen Gewicht kochenden Alkohols. Es ſchmilzt bei 150°.

Das drittel-talgſaure Blei iſt ſchmelzbar. Man bereitet es durch doppelte Wahlverwandtſchaft; unmittelbar kann es nicht auf trocknem Wege dargeſtellt werden.

Stearon.

Buſſy, Journ. de pharm. t. 19. pag. 643.

3078. Die Stearinſäure liefert, wenn ſie mit dem vierten Theil Aetzkalk deſtillirt wird, einen dem Aceton ähnlichen Körper. Es iſt derſelbe das Stearon, welches zuſammengeſetzt iſt aus

136 At. Kohlenſtoff	5203,36	oder	84,73
134 At. Waſſerſtoff	837,50		13,63
1 At. Sauerſtoff	100,00		1,64
1 At. Stearon	6140,86		100,00

Das Stearon ſchmilzt bei 86°; es iſt minder löslich im Alkohol und im Aether als das Margaron. Das Stearon und Margaron geben eine ſchöne Flamme und ſchmelzen nur in höherer Temperatur, weshalb man ſie mit Vortheil ſtatt des Wachſes, bei der Beleuchtung anwenden könnte; ſie haben aber, wie die Margarin- und Stearinſäure den Nachtheil, im geſchmolzenen Zuſtande etwas zu ſehr flüſſig zu ſeyn.

Stearin oder Talgſtoff.

Chevreul, a. a. O. Braconnot, Ann. de Chim. XCIII, 337. Sauſſure, Schweigg. J. XXVIII, 389. Vogel, Ann. de Chim. XXXVIII, 154. Guſſerow, Fechner Repert. d. org. Ch. I, 44. Lecanu, Ann. de Ch. et de Ph. LV, 192.

3079. Behandelt man bei gewöhnlicher Temperatur ein gewiſſes Quantum Hammeltalg ſo lange mit Aether, bis die Fettſubſtanz ihr Volum nicht mehr vermindert, ſo beſteht der Rückſtand aus Stearin. Auch erhält man es, indem man auf Hammeltalg, der zuvor im Waſſerbad geſchmolzen worden, 5 bis 6 Volum Aether gießt, und dann das Gemenge erkalten läßt. Man preßt es dann ſtark aus, und erhält ſo einen Rückſtand von feſtem Stearin, welches weiß, geruch- und geſchmacklos erſcheint.

Stark gepreßt, ſtellt es ſich gleich dem Wallrath oder der Stearinſäure in kleinen glänzenden Blättchen dar. Geſchmolzen und wieder erkaltet, iſt es eine nicht kryſtalliniſche Maſſe, durchſcheinend wie Wachs, aber viel ſpröder, denn

es läßt ſich leicht pulvern. Sein Schmelzpunkt iſt ungefähr 45° C; wird es ſtärker erhitzt, ſo kocht es und liefert, ohne ſich merklich zu färben, ein feſtes Produkt, aus welchem man durch Preſſen oder Kryſtalliſation in Alkohol die Stearinſäure ausſcheidet.

Der Alkohol, ſelbſt wenn er ganz waſſerfrei iſt, löſt es nur in der Wärme auf, und läßt es beim Erkalten in Form von ſchneeähnlichen Flocken faſt gänzlich wieder fallen.

Kochender Aether löſt es in großer Menge auf, aber bis auf 15° unter Null erkältet, enthält derſelbe davon nicht mehr als $\frac{1}{225}$ ſeines Gewichtes.

Eine konzentrirte Aetzkaliauflöſung löſt das Stearin unter Beihilfe der Wärme auf, indem ſich eine wahre Seife bildet, die ſchon bei gewöhnlicher Temperatur in Weingeiſt und Waſſer löslich iſt.

Zerſetzt man die wäßrige Auflöſung dieſer Seife durch Salzſäure, ſo erhält man reine Talg- und Stearinſäure, welche ſich vom Waſſer abſcheidet. In der von der Zerſetzung der Seife herrührenden ſauren Flüſſigkeit, findet man eine gewiſſe Menge Glycerin oder Oelſüß. 100 Th. Stearin geben 96,8 Stearinſäure und 8 Th. Oelſüß. Das reine Stearin enthält:

146 At. Kohlenſtoff . .	5586,00	78,02
140 At. Waſſerſtoff . .	875,00	12,20
7 At. Sauerſtoff . .	700,00	9,78
	7161,00	100,00

was vollkommen mit der zerlegten Formel

$$C^{140}H^{130}O^{5} + C^{6}H^{6}O^{2}$$

übereinſtimmt, in welcher man 1 Atom waſſerfreies Stearin, verbunden mit 2 Atomen gleichfalls waſſerfreiem Oelſüß haben würde.

Im Schöpſentalg exiſtirt mehr als der vierte Theil reines Stearin; es iſt auch, obſchon in geringerer Menge im Schweinsfett, im Kalbsfett, in der Butter, und wahrſcheinlich in den meiſten andern Fetten thieriſchen Urſprungs vorhanden.

Das Menſchenfett, welches Chevreul als ein eigenthümliches hinſtellt, weil es bei der Verſeifung keine Stearinſäure liefert, enthält eine perlmutterglänzende Subſtanz, welche nur wenig oder gar nicht im Aether löslich iſt, und die Aehnlichkeit mit dem Stearin hat. Eine nähere Unterſuchung derſelben iſt bis jetzt noch nicht damit vorgenommen worden.

Oelſüß.

Synon. Süßes Prinzip von Scheele. Scheele's Süß, Oelzucker, Glycerin. Franz. Glycérine.

Scheele, deſſen opusc. II, 179. oder Crell Ann. 1784. II, 328. Frémy Ann. de Ch. LXIII, 25. Chevreul a. a. O. 209 u. 338. Guſſerow, Kaſtner n. Archiv I, 83. Vogel, Journ. de Pharm. IV, 225.

3080. Das Oelſüß iſt ein Produkt der Verſeifung des Stearins, ſo wie der meiſten Fette oder Oele. Man kannte es ehedem nur unter dem Namen ſüßes Prinzip der Oele. Es iſt ein liquider, farbloſer, geruchloſer, ſyrupartiger Körper von ſüßem Geſchmack, der nicht fähig iſt zu kryſtalliſiren. Sein ſpezif. Gewicht beträgt 1,252 bei 17° C. An der Luft abſorbirt es Waſſer; es löſt ſich im Waſſer in allen Verhältniſſen auf. Auf glühende Kohlen gebracht, entzündet es ſich. Der Deſtillation unterworfen, zerſetzt es ſich gröſtentheils.

Die Salpeterſäure verwandelt es in Sauerkleeſäure, und die Schwefelſäure in Zucker. Durch Hefe wird es nicht verändert, eben ſo wenig wirkt eine Metallſolution darauf ein.

Das Glycerin bildet ſich oder ſcheidet ſich ab, jedesmal wenn man ein Fett oder Oel der Einwirkung einer Baſis ausſetzt. Die Alkalien, das Zinkoxyd und das Bleioxyd reagiren dergeſtalt auf die Fette, daß das Oelſüß frei wird; man zieht beſonders das letztere zu dieſem Endzweck vor, und bringt gleiche Theile Olivenöl und fein pulveriſirte Glätte mit Waſſer in einen Keſſel. Hierauf kocht man das Gemenge und giebt Waſſer in dem Verhältniß zu, als daſſelbe verdampft. Man rührt ununterbrochen mit einem Spatel, um das Anbrennen und die Bildung brenzlicher Stoffe zu verhüten. Die

Glätte und das Oel verſchwinden, nun allmählig und man erhält eine gelblich weiße Maſſe, das Emplastrum album coctum der Pharmazeuten. Man gießt dann warmes Waſſer hinzu und dekantirt die wäßrige Flüſſigkeit. Hierauf filtrirt man dieſe und leitet einen Strom Schwefelwaſſerſtoff durch, welcher Schwefelblei daraus fällt. Man filtrirt aufs Neue und dampft die Flüſſigkeit im Waſſerbad ab. Der ſyrupartige Rückſtand iſt das Glycerin, welches zuletzt noch unter dem Rezipienten der Luftpumpe konzentrirt wird.

Das Oelſüß enthält, ſo wie es in den Fetten exiſtirt:

6 At. Kohlenſtoff	. . 229,56	oder	49,20
6 At. Waſſerſtoff	. . 37,50		8,00
2 At. Sauerſtoff	. . 200,00		42,80
	467,06		100,00

So wie man das Oelſüß erhält, ſind auſſerdem noch zwei Atome Waſſer in demſelben enthalten, und ſeine ſtöchiometriſche Formel wird ſonach $C^6H^6O^2 + H^2O$ oder

6 At. Kohlenſtoff	. . 229,56	oder	39,60
8 At. Waſſerſtoff	. . 50,00		8,65
3 At. Sauerſtoff	. . 300,00		51,75
	579,56		100,00

Demnach und indem man das Stearin als Beiſpiel annimmt, läßt ſich die Theorie der Seifenbildung leicht aufſtellen. Man hat alſo

Stearin $= C^{140}H^{134}O^5 + C^6H^6O^2$

welche bilden

Talgſäure $= C^{140}H^{134}O^5 + H^4O^2$

Oelſüß $= C^6H^6O^2 + H^2O$

Nämlich bei andauernder Einwirkung des Waſſers und einer Baſis bindet das Fett oder Oel Waſſer, wodurch das Oelſüß zum Hydrat wird, während die fettige Säure oder Säuren ſich in Salze verwandeln, die man Seifen nennt. Aber auch die neu gebildeten Säuren verbinden ſich, wenn man ſie iſolirt darſtellt, mit ſo viel Waſſer, als ſie zur Hydratbildung nöthig haben.

Margarinſäure.

Synon. Lat. Acidum margaricum. Franz. Acide margarique.

Chevreul, a. a. O. p. 59. Guſſerow, Fechner Repert. d. organ. Ch. I, 44.

3081. Die Margarinſäure iſt der Talgſäure außerordentlich ähnlich. Sie iſt etwas leichter ſchmelzbar und erfordert nur 60° um flüſſig zu werden. In Beziehung auf Schmelzbarkeit und Löslichkeit ſteht die Margarinſäure zwiſchen der Talgſäure und der Oelſäure, nähert ſich aber ſchon weit mehr der erſtern als der zweiten. Ihr Name iſt vom griechiſchen Wort μαργαριτης, Perle, abgeleitet, weil ſowohl die Säure, als auch das doppelt mangarinſaure Kali Perlmutterglanz beſitzt.

Man bereitet die Säure, indem man das neutrale oder doppelt margarinſaure Kali oder das margarinſaure Blei durch ſehr verdünnte kochende Salzſäure zerſetzt. Man läßt die abgeſchiedene Säure hierauf erſtarren, wäſcht ſie aus, ſchmelzt ſie und läßt ſie im Alkohol kryſtalliſiren. Man erhält ſie auch, indem man das Menſchenfett deſtillirt und das Deſtillationsprodukt zwiſchen Fließpapier auspreßt, und es in Alkohol auflöſt. Es beſteht die Margarinſäure aus:

70 At. Kohlenſtoff	. 2675,4	oder	79,053
65 At. Waſſerſtoff	. 405,6		12,010
3 At. Sauerſtoff	. 300,0		8,937
1 At. waſſerfreie Margarinſäure	3381,0		100,000
1 At. waſſerfr. Säure	3381,0		96,8
2 At. Waſſer . . .	112,5		3,2
1 At. waſſerhalt. Säure	3493,5		100,0

Berzelius bemerkt, daß wenn die analyſirte Säure etwas Oelſäure enthielte, welche minder reich an Waſſerſtoff als ſie ſelbſt iſt, ſo ſey es leicht möglich, daß die wahre Miſchung der Margarinſäure eigentlich folgende wäre:

70 At. Kohlenſtoff . .	2675,4	oder	78,38
67 At. Waſſerſtoff . .	418,1		12,59
3 At. Sauerſtoff .	300,0		9,03
1 At. Säure	3393,5		100,00

Die Stearinſäure ſo wie die Margarinſäure könnten dann als zwei Oxyde des nämlichen Radikals betrachtet wer-

den. Chevreul hat die Stearinſäure anfangs margarinige Säure genannt, weil er geneigt war, beide Säuren als zwei verſchiedene Oxydationsſtufen deſſelben Radikals zu betrachten.

Margarinſaure Salze oder Margarate (Margarates). In den Neutralſalzen beträgt der Sauerſtoffgehalt der Baſis den dritten Theil des der Säure.

Margarinſaures Kali. Man bereitet es unmittelbar aus ſeinen Beſtandtheilen, oder wählt auch wohl Seifen hierzu, welche viel Margarinſäure und ſo wenig als möglich Stearinſäure enthalten. Die aus Menſchenfett oder Gänſefett bereiteten eignen ſich hierzu am beſten, indem ſie nur Margarinſäure und Oelſäure enthalten. Auch die Olivenölſeife kann man hierzu anwenden. Man ſucht davon zuerſt das ölſaure Kali zu entfernen, gerade wie man bei Darſtellung des talgſauren Kalis verfährt. Da die Neutralſalze ſchwieriger als die ſauren zu ſcheiden ſind, ſo iſt es beſſer, ſich zuerſt, ſelbſt wenn man ein neutrales Margarat bereiten will, das Bimargarat zu verſchaffen. Sollte es noch Biſtearat enthalten, ſo müßte man die erſten, mittelſt Alkohol kryſtalliſirten, Produkte zurückſtellen. Hat man das Bimargarat, ſo läßt ſich daraus das Neutralſalz darſtellen, wenn man es mit 20 Th. Waſſer und 1 Th. Kali erhitzt.

Das neutrale Margarat iſt weicher als das Stearat, und kryſtalliſirt aus kochenden Weingeiſtlöſungen in minder glänzenden Blättchen. Mit der zehnfachen Menge Waſſers von 70° liefert es eine klare Auflöſung, welche bei 60° trübe zu werden anfängt, und endlich bei 15° eine Gallerte bildet. Eine noch größere Menge Waſſers verwandelt es in Bimargarat. Das margarinſaure Kali abſorbirt bei 12° ſein eignes Gewicht Waſſer aus feuchter Luft, ohne jedoch flüſſig zu werden. 100 Th. Alkohol können in der Kälte 1,21 Theile und in der Wärme 10 Theile davon aufgelöſt halten.

Der Schwefeläther entzieht ihm in der Wärme etwas Margarinſäure.

100 Theile Alkohol von 0,834 löſen 31,37 Th. doppeltmargarinſaures Kali bei 67°C. auf, halten aber davon bei 20° nur 1,31 Theile zurück. Gießt man zur heißen Auflöſung

ſehr viel Waſſer, ſo verwandelt ſich dieſes Salz in ein anderes, welches einen größern Säureüberſchuß enthält.

Margarinſaure Natronſalze. Sie haben die größte Aehnlichkeit mit den margarinſauren Kaliſalzen. Das Neutralſalz löſt ſich in dem 10fachen Gewicht Waſſers von 80° auf, und die Auflöſung erſtarrt bei 54° zur gallertähnlichen Maſſe, die aus neutralem und etwas ſaurem Salz beſteht.

Margarinſaures Blei. Man kennt ein ſaures, neutrales und baſiſches Bleiſalz. Das durch doppelte Wahlverwandtſchaft erzeugte Neutralſalz enthält chemiſch gebundenes Waſſer und ſchmilzt bei 75 bis 80°. Das auf trocknem Wege erhaltene Salz ſchmilzt bei 106 bis 112°. Kochender Weingeiſt von 0,823 löſt ungefähr drei Prozente davon auf; um es aber leicht aufzulöſen, muß man es in Weingeiſt aufgeſchlämmt erhalten, um das Zuſammenbacken zu verhüten. Kochender Aether von 0,737 löſt davon ein Prozent auf.

Das margarinſaure Blei läßt ſich leicht vom ölſauren Salz durch kalten Aether ſcheiden, welcher das erſtere Salz nicht merklich auflöſt, wohl aber das zweite bei länger fortgeſetztem Digeriren aufnimmt.

Margaron.

Buſſy, Journ. de Pharm. XIX, 535.

3082. Deſtillirt man die Margarinſäure mit dem vierten Theil ihres Gewichtes Kalk aus einer Retorte und theilt man die nach und nach übergehenden Produkte durch Wechſeln der Vorlagen, ſo erhält man anfangs etwas Waſſer, dann eine weiche Maſſe, welche das Margaron enthält. Die letzten Antheile der Säure zerſetzen ſich vollſtändiger, denn gegen das Ende der Operation gehen gefärbte Produkte über.

Es bleibt in der Retorte ein Gemenge von Aetzkalk und kohlenſaurem Kalk mit etwas Kohle, welche den Rückſtand ſchwarz färbt. 40 Grammen Margarinſäure auf dieſe Weiſe behandelt, geben 28 Grammen von dem feſten, gelblichen Product. Preßt man dieſes zwiſchen Fließpapier, ſo lange es

darauf noch Flecken macht, ſo liefert es 20 Grammen trockne Subſtanz, welche man wiederholt mit kochendem Alkohol behandelt. Nach eilfmaligem Auskochen findet man, daß der Schmelzpunkt der letzten aufgelöſten Portion 77° erreicht und nun unveränderlich feſt bleibt.

Die durch Deſtillation des Talges und durch Auspreſſen und Kryſtalliſation mittelſt Alkohol erhaltene Margarinſäure iſt der durch Verſeifen gewonnenen, vorzuziehen, weil ſie keine Stearinſäure enthält, und leicht von den mit ihr verbundenen flüchtigen Produkten gereinigt werden kann.

Aehnliche Reſultate erhält man, wenn man margarinſauren Kalk in einer Retorte erhitzt.

Die durch die beſchriebenen verſchiedenen Methoden erhaltene Subſtanz iſt ganz weiß, und perlähnlich glänzend, wenn man ſie aus dem Alkohol nimmt, in welchem ſie ſich niedergeſchlagen hat. Sie ſchmilzt bei 77° und bildet beim Erkalten eine verworren kryſtalliſirte Maſſe, die dem äußern Anſehen nach der Margarinſäure oder dem Wallrath gleicht. Sie leitet die Electricität nicht und wird durch Reiben oder Preſſen ſtark elektriſch. Reibt man ſie in einem Achat-Mörſer, ſo richten ſich oft die Theilchen in die Höhe und hängen ſich an das Piſtill. Erhitzt man ſie in einer Retorte, ſo kocht ſie bei ſtarker Hitze und geht faſt ganz unverändert über, ohne einen Rückſtand zu laſſen. In hoher Temperatur brennt ſie mit ſehr heller, nicht rußender Famme. Daſſelbe findet ſtatt, wenn man einen in dieſelbe getauchten Docht oder Papier anzündet. Sie löſt ſich in kochendem Alkohol von 36° auf, jedoch weit weniger als die Margarinſäure, indem der Weingeiſt nur den fünfzigſten Theil ſeines Gewichtes davon aufnimmt. Die Maſſe zertheilt ſich anfänglich in Kügelchen, die zu Boden fallen, und durch Umſchütteln ſich nach und nach auflöſen. Beim Erkalten fällt aber der größte Theil wieder nieder. Auch das Waſſer präzipitirt ſie aus dieſer Auflöſung. Weingeiſt von 40° löſt ſie leichter und in größerer Menge auf; die Auflöſung erſtarrt beim Wiedererkalten. Schwefeläther löſt in der Wärme mehr als ein Fünfzigſtel ſeines Gewichtes auf, allein beim Erkalten fällt der größte Theil wieder heraus. Warmer Eſſigäther löſt viel davon, während des Erkaltens aber

erſtarrt die Flüſſigkeit zur perlglänzenden Maſſe. Auf gleiche Weiſe verhält ſich das Terpentinöl. Dieſe Subſtanz miſcht ſich beim Schmelzen nicht mit dem Phosphor, löſt aber davon etwas auf. Mit Kampher vereinigt ſie ſich in allen Verhältniſſen.

Mit einer konzentrirten kochenden Kaliauflöſung behandelt, erleidet ſie keine Veränderung. Von der Schwefelſäure wird ſie gefärbt, und unter Entbindung von ſchweflicher Säure zerſetzt. Erhitzt man 1 Gramm davon mit 2 Grammen Schwefelſäure in einer Glasröhre, ſo färbt ſich die Subſtanz zuerſt roth, dann braun und zuletzt ſchwarz, indem ſie ſich vollſtändig in eine kohlige Maſſe verwandelt. Dieſe Reaction iſt mit beträchtlicher Entwickelung von ſchwefelicher Säure und kleinen Detonationen begleitet. Die Salpeterſäure greift ſie nur ſehr ſchwach und zwar allein nur unter Mitwirkung der Wärme an. Bringt man ſie in einer erwärmten Röhre mit einem Strom trocknen Chlorgaſes zuſammen, ſo verwandelt ſie ſich gänzlich in ein farbloſes, durchſichtiges Produkt, welches bei gewöhnlicher Temperatur liquid und klebrig ſich darſtellt.

Dieſe Subſtanz, welche Buſſy Margaron nannte, hat einige Aehnlichkeit mit dem Paraffin, dem es hinſichtlich ſeiner Zuſammenſetzung ſich nähert; es unterſcheidet ſich auch wieder weſentlich von demſelben, weil es bei 77° ſchmilzt, während das Paraffin ſchon bei 36° flüſſig wird, und die Schwefelſäure es zerſetzt, was bei dem Paraffin nicht ſtatt findet.

Das Margaron enthält:

68 At. Kohlenſtoff . . .	2601,68	oder	83,37
67 At. Waſſerſtoff . . .	418,75		13,42
1 At. Sauerſtoff . . .	100,00		3,21
	3120,43		100,00.

Das Margaron, deſſen ſtöchiometriſche Formel $C^{68} H^{67} O$ iſt, kann auch als eine Verbindung von Kohlenwaſſerſtoff und Kohlenſäure betrachtet werden, denn $C^{68}H^{67}O = CO + C^{67}H^{67}$. Dem zufolge drängt ſich natürlich der Gedanke auf, daß wenn man das Margaron mit Aetzalkalien in hoher Temperatur behandelte, man ihm das halbe Atom

Kohlenſäure, welches es bilden kann, entziehen, und man ſo Paraffin erhalten könnte. Dieß geſchieht auch wirklich, aber nur unvollkommen; ohne Zweifel deshalb, weil ſich das Margarin und Alkali bei gewöhnlicher Temperatur nicht verbinden, und weil, wenn man das Gemenge erhitzt, die Flüchtigkeit des Margarons es der Baſis nicht geſtattet, vollſtändig und an allen Punkten darauf einzuwirken, indem ein Theil davon ſtets der Reaction ſich entzieht. Demungeachtet aber erhält man, wenn ſie mit der Hälfte ihres Gewichts Aetzkalk deſtillirt wird, als Produkt eine Subſtanz, deren Schmelzpunkt ungefähr 60° iſt, und die, ihrem Verhalten nach, dem Paraffin nahe ſteht. Der Rückſtand enthält etwas kohlenſauren Kalk. Es iſt nicht unwahrſcheinlich, daß, wenn man dieſe Behandlung öfter wiederholte, man das Margaron vielleicht vollſtändig in Paraffin würde umwandeln können.

Demnach alſo verwandelt ſich die Margarinſäure, welche als eine Verbindung von Kohlenſäure mit Doppeltkohlenwaſſerſtoff betrachtet werden kann, ſich anfangs, wenn man ihr durch Deſtillation mit Kalk die zwei Drittel Kohlenſäure, welche ſie bilden kann, entzieht, in Margaron; und endlich, wenn man ihr das letzte Drittel derſelben entzieht, ſo verwandelt ſie ſich in Paraffin.

Margarin.

Lecanu, Pogg. Ann. XXXI, 638. Joß, Erdmann u. Schw.-Seidel Journ. f. prakt. Chem. I, 43.

3083. Es iſt dieß wahrſcheinlich die feſte Subſtanz, welche das unreine Stearin begleitet, und welche den in Aether löslichen Antheil ausmacht.

Es exiſtirt im Hammeltalg, im Schweinfett und in einigen andern thieriſchen Fettſubſtanzen. Man ſtellt es dar, indem man die Aetherflüſſigkeiten, welche man bei Behandlung des Hammeltalgs Behufs der Stearinbereitung erhält, der freiwilligen Verdunſtung überläßt. Wenn dieſe Flüſſigkeiten einen Theil der aufgelöſten feſten Subſtanz abgeſetzt haben, ſo ſammelt man die Flocken auf Leinwand, drückt ſie ſtark aus, und erhitzt ſie anhaltend im Waſſerbad.

Die erhaltene Subſtanz iſt viel leichter ſchmelzbar, als das oben beſchriebene reine Stearin, denn es ſchmilzt ſchon bei 47°.

Es verhält ſich gegen Alkohol, es ſey dieſer warm oder kalt, ungefähr wie das Stearin; kalter Aether aber löſt es in größerer Menge auf, ſo daß ein Gemenge von zwei Grammen dieſer Subſtanz mit fünf Grammen Aether eine vollſtändige Auflöſung bei 18° bildet. Nimmt man ein Gemenge von 10 Th. Aether und 2 Th. der Fettſubſtanz, ſo iſt die Auflöſung bei + 16° vollkommen und trübt ſich erſt bei + 12°.

Aetzkali verwandelt es einerſeits in Glycerin, und andererſeits in eine ſaure Maſſe, die größtentheils aus einer bei 66° ſchmelzbaren Säure beſteht.

Um die Elementar-Miſchung kennen zu lernen, und die Natur der bei Berührung mit Alkalien ſich bildenden Säure näher zu erforſchen, ſind neue Verſuche nöthig.

Oelſäure.

Synon. Oleinſäure. Acidum oleosum. Franz. Acide oléique.

Chevreul, a. a. O. pag. 75. Braconnot, Ann. de Ch. XCIII, 250. Guſſerow, Berl. Jahresbericht Jahrg. XXX, 2, 1.

3084. Man bereitet die Oelſäure, indem man ölſaures Blei oder Kali durch verdünnte Salzſäure oder aufgelöſte Weinſteinſäure zerſetzt. Es ſcheidet ſich dann die Oelſäure von der ſauren Flüſſigkeit in Form eines Oels, welches man abnimmt, und mit warmem Waſſer ſchüttelt. Zuweilen enthält ſie etwas Margarinſäure, welche man dadurch wegſchafft, daß man ſie allmählig immer größerer Kälte ausſetzt; hat die Margarinſäure Kryſtalle gebildet, ſo ſcheidet man ſie durch Filtriren ab. Man wiederholt dieſe Operation ſo lange, bis die Säure ſelbſt bei 0° keine Kryſtalle mehr liefert. Iſt ſie braun gefärbt, ſo ſchafft man den Farbſtoff weg, indem man ſie in Alkohol auflöſt und durch Waſſer wieder fällt.

Die reine Oelſäure iſt ein farbloſes Oel von etwas ranzigem Geruch und Geſchmack. Sie wiegt 0,898 bei 18° und erſtarrt bei einigen Graden unter Null zu einer weißen, aus feinen Nadeln beſtehenden Maſſe. Sie löſt ſich nicht merklich im Waſſer auf, und miſcht ſich in allen Verhältniſſen mit Weingeiſt von 0,822. Sie röthet das Lackmuspapier, und verbindet ſich leicht mit Margarin- und Stearinſäure, verhält ſich auch, wie dieſe Säuren, bei der Deſtillation.

Nach Chevreul wäre ſie zuſammengeſetzt aus:

140 At. Kohlenſtoff	. 5350,8	oder	81,09
120 At. Waſſerſtoff	. 748,8		11,34
5 At. Sauerſtoff	. 500,0		7,57
2 At. waſſerfr. Oelſäure	. 6599,6		96,7
4 At. Waſſer	. 225,0		3,3
2 At. waſſerhalt. Oelſäure	6824,6		100,0

Oelſaure Salze oder Oleate (Oléates). In dieſen Salzen verhält ſich der Sauerſtoffgehalt der Säure zu dem der Baſis, wie in den ſtearinſauren Salzen, nämlich wie 5 : 2, wenn das Salz neutral iſt. Sie unterſcheiden ſich äußerlich von den talg- und margarinſauren Salzen weſentlich. Gewöhnlich ſind ſie nicht fähig zu kryſtalliſiren, und diejenigen, welche nicht gänzlich unlöslich ſind, haben vor dem Austrocknen ſchleimige Konſiſtenz. Im Allgemeinen ſind ſie leicht ſchmelzbar.

Oelſaures Kali. Will man dieſes Salz nicht unmittelbar aus ſeinen Beſtandtheilen bereiten, ſo ſcheidet man es aus einer an Oelſäure ſehr reichhaltigen Kaliſeife, wie z. B. aus Hanf- oder Leinölſeife, welche faſt ganz aus ölſaurem Salz beſteht, und nur einige Prozente margarinſaures Kali enthält.

Man behandelt die gut ausgetrocknete Seife mit abſolutem kalten Alkohol, der nur das Oleat auflöſt. Hierauf dampft man die Auflöſung zu Trockne ab, und nimmt den Rückſtand wieder in der möglichſt kleinen Menge waſſerfreien kalten Alkohols auf, um noch etwas margarinſaures Salz abzuſcheiden. Das ölſaure Kali iſt nun faſt rein. Dampft

man die Weingeiſtlöſung langſam ab, ſo erhält man dieſes Salz zuweilen kryſtalliſirt.

Das ölſaure Kali läßt ſich auch auf andere Weiſe bereiten. Man löſt die Seife in heißem Waſſer auf und fügt noch viel Waſſer hinzu, wodurch Bimargarat und auch Biſtearat, wenn Talgſäure in der Seife exiſtirt, abgeſchieden wird, welche beiden man durch Filtriren von der Flüſſigkeit trennt. Man dampft dieſe hierauf ab, und ſättigt das freigewordene Kali durch Salzſäure; nun verdünnt man abermals mit vielem Waſſer, filtrirt und wiederholt dieſe Behandlung ſo lange, als ſich durch Zugabe eines großen Quantums Waſſer noch eine perlmutterglänzende Subſtanz abſcheidet. Um das zurückbleibende ölſaure Kali zu erhalten, dampft man die Auflöſung ab, und fügt Chlorkalium hinzu, welches das Oleat vom Waſſer ſcheidet. Man bringt dieß nun auf Fließpapier, preßt es aus und löſt es in waſſerfreiem Alkohol auf, um es vollends zu reinigen.

Das ölſaure Kali ſchmeckt bitter und zugleich alkaliſch. Mit dem zweifachen Gewichte Waſſers gemengt, ſchwillt es auf, und bildet eine durchſichtige Gallerte. Verdoppelt man dieſe Waſſermenge noch, ſo erhält man eine ſyrupähnliche fadenziehende Maſſe. Ein noch größeres Waſſerquantum trübt es nicht, aber es ſcheint, daß ſich nach geraumer Zeit, ein ſchleimiges ſaures Oleat daraus abſetzt. Das Aetzkali oder ein lösliches Salz, welches das Kalioleat nicht zerſetzen kann, ſcheidet dieſe Verbindung vom Waſſer, welches ſie aufgelöſt erhält. In feuchter Luft ſchwillt es langſam auf, und drei Theile des Salzes abſorbiren dann fünf Theile Waſſer, bei 50° löſt der Alkohol ein gleiches Gewicht ölſaures Kali auf, und wird beim Erkalten feſt. Alkohol, welcher nur die Hälfte ſeines Gewichtes davon aufgelöſt enthält, trübt ſich bei 12° und hält 46,4 Th. des Salzes auf 100 Th. der Flüſſigkeit zurück. Der Aether löſt nur 3,43 Proz. in der Siedhitze davon auf, und trübt ſich beim Erkalten nicht. Das doppelt-ölſaure Kali bildet eine gallertartige Maſſe, welche mit der fünfzehenfachen Menge Waſſers gemengt werden kann, ohne weder aufgelöſt, noch zerſetzt zu werden. Es löſt ſich in Alkohol ſowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als

in der Wärme auf. Die Auflöſung röthet das Lackmus, allein die geröthete Flüſſigkeit wird beim Zugießen einer hinreichenden Menge Waſſers wieder blau, obgleich ſich kein merklicher Niederſchlag bildet.

Oelſaures Natron. Es riecht ſehr wenig und ſchmeckt ſchwach alkaliſch. Kaltes Waſſer löſt $\frac{1}{10}$ ſeines Gewichts davon auf; eine größere Waſſermenge fällt kein ſaures Oleat daraus, wenigſtens nicht in einem kurzen Zeitraum.

Oelſaurer Baryt. Er iſt geſchmacklos und im Waſſer unlöslich. Kochender Alkohol löſt etwas davon auf. In Oelſäure iſt er löslich.

Oelſaure Magneſia bildet weiße, halb durchſcheinende Körner, welche zwiſchen den Fingern erweichen.

Oelſaures Kupfer. Es iſt grün und ſchmilzt ſchon in der Sonnenwärme.

Oelſaures Blei. Das ſaure Salz iſt bei 25° flüſſig, und bildet unterhalb dieſer Temperatur eine leimartige Maſſe. Der Alkohol löſt in der Siedhitze etwas davon auf, und ſetzt beim Erkalten ein Neutralſalz wieder ab. Terpentinöl und Steinöl löſen es, ſo wie das neutrale Oleat auf.

Das neutrale Salz hält Waſſer zurück, wenn es auf naſſem Wege bereitet worden. Es ſchmilzt zwiſchen 62 und 67°. Der Alkohol und Aether löſen es in der Kälte langſam, in der Wärme aber ſchnell auf, ohne ſeine Neutralität zu verändern.

Oleon. (Oléone.)

Buſſy, Journ. de Pharmacie. XIX, 644.

3085. Behandelt man die Oelſäure, ebenſo wie die beiden vorigen Säuren mit Kalk, ſo erhält man auch kohlenſauren Kalk als Rückſtand, das übergegangene Produkt aber iſt eine flüſſige Subſtanz, welche ſogleich bei Beginn der Operation ſich zeigt. Sie ſetzt nur Spuren einer feſten Subſtanz ab. Dieſe Maſſe iſt weder ſauer noch läßt ſie ſich verſeifen, und ſcheint in Beziehung auf die Oelſäure dasjenige zu ſeyn, was das Margaron und Stearon im Vergleich mit den beiden vorigen Säuren ſind. Da die Oel-

ſäure nur ſehr ſchwierig rein zu erhalten iſt, und das Oleon auch nicht leicht von den andern flüſſigen Deſtillationsprodukten vollkommen rein abgeſchieden werden kann, ſo war es bisher auch nicht wohl möglich, ſeine Zuſammenſetzung auszumitteln und das Verhältniß zu beſtimmen, in welchem es zu der Oelſäure ſteht, aus welcher es hervorgeht. Der Analogie nach, darf man jedoch annehmen, daß ſeine Miſchung der der Oelſäure entſpricht, nachdem Kohlenſäure von ihr abgezogen iſt; und wenn man für die erſtere die die Formel $C^{140}H^{120}O^{5}$ annimmt, ſo mußten die des Oleons $C^{136}H^{120}O$ oder $C^{140}H^{120}O^{5} - C^{4}O^{4}$ ſeyn.

Elaidin.

F. Boudet Ann. de Ch. et de Ph. L, 391.

3086. In den letztverfloſſenen Jahren ſuchte Boudet, Apotheker in Marſeille, ein Mittel auf, um das Olivenöl von andern Fetten zu unterſcheiden, und fand, daß das ſalpeterſaure Queckſilber das Olivenöl ſchneller erſtarren mache, als die aus Saamen gewonnenen Oele. Das Verfahren, die Oele auf dieſe Weiſe zu prüfen, wird weiter unten ſpeziell beſchrieben werden. Für jetzt wollen wir nur die Natur der Körper, welche bei dieſer Reaction erzeugt werden, näher ſtudiren. Nach Boudet wirkt das ſalpeterſaure Queckſilber bloß in Folge der in ihm enthaltenen ſalpetrigen Säure, weshalb man auch ſtatt dieſes Salzes die ſalpetrige Säure ſelbſt bei Bereitung dieſer neuen, von ihm zuerſt aufgefundenen Körper anwenden kann.

Bringt man Olivenöl in eine Digerirflaſche, und giebt man drei Prozente ſeines Gewichtes ſalpetriger Säure hinzu, die mit neun Prozenten Salpeterſäure von 38° gemiſcht worden, rührt nachher das Gemenge von Zeit zu Zeit um, ſo findet man, daß das Oel nach 70 Minuten ſo feſt geworden iſt, daß es in der Flaſche beim Umſtürzen unbeweglich bleibt. Nimmt man weniger Säure, ſo bedarf es zur Hervorbringung dieſes Effektes einer langen Zeit; jedoch reicht $\frac{1}{200}$ ſalpetrige Säure hin, um das Starrwerden in 7 bis 8 Stunden zu bewirken.

Hanföl, Leinöl, Nußöl, Mohn- und Bucheckernöl werden ſelbſt nicht ſtarr durch Zuſatz eines Fünfzigſtel ſalpetriger Säure, welche mit drei Fünfzigſtel Salpeterſäure gemiſcht worden. Dagegen erſtarren das Oliven-, Mandel-, Haſelnuß- und Acajounußöl mehr oder minder ſchnell und liefern daſſelbe Produkt, nämlich eine neue Fettſubſtanz, welche Boudet Elaidin genannt hat.

Auch das Ricinusöl erſtarrt, liefert aber ein eigenthümliches Produkt, welches weiter unten näher betrachtet werden ſoll. Das Repsöl iſt noch nicht unterſucht worden.

Dieſe ſtarren Oele ſind weiß oder gelblich, je nachdem man Unterſalpeterſäure (§. 312) oder ſalpeterſaures Queckſilber anwendet. In beiden Fällen riechen ſie nach gelber Pomade, und nach Verlauf von einigen Tagen zeigt ſich auf der Oberfläche eine Art weißer Efflorescenz, welche viel leichter als die Maſſe iſt. Alkohol löſt bei 36° ſehr wenig davon auf, entzieht ihnen aber die eigenthümliche gelbe Farbe. Die durch Unterſalpeterſäure veränderten Oele wirken nicht auf das Lackmus; wenn ſie aber durch Einwirkung des ſalpeterſauren Queckſilbers erzeugt worden ſind, ſo reagiren ſie ſchwach ſauer und zeigen einige beſondere Eigenſchaften, die den Verbindungen zukommen, welche die Unterſalpeterſäure in dieſem letztern Reagenz begleiten.

Alle dieſe Eigenſchaften beſitzen die vier angeführten Arten gemeinſchaftlich. Was die hier beſchriebenen betrifft, ſo ſind ſie nur in dem Olivenöl nachgewieſen worden; jedoch darf man ſie auch der Analogie nach, dem ſüßen Mandelöl, dem Haſelnußöl und dem Acajounußöl beilegen.

Das durch ſalpeterſaures Queckſilber ſtarr gemachte Olivenöl reduzirt das Queckſilber; und nach einiger Zeit ändert ſich ſeine gelbe Farbe in Grau. Erhitzt man das feſt gewordene Olivenöl mit Weingeiſt, ſo wird es ganz weiß, wie Schweinfett. Wird es zwiſchen Fließpapier ausgepreßt, ſo nimmt dieſes etwas Oelſubſtanz auf, und läßt Elaidin zurück.

3087. Das reine Elaidin wird weder durch Kali, noch durch Ammoniak und eben ſo wenig durch ſchwefelwaſſerſtoffſaures Ammoniak gefärbt, was beweiſt, daß die durch dieſe

Reagentien in dem gelben Elaidin hervorgerufene Farbe nicht der Fettſubſtanz ſelbſt angehört, ſondern dem ſie begleitenden gelben Stoff, welcher durch Alkohol weggeſchafft werden kann. Es ſchmilzt bei 36° C und löſt ſich in Aether in jedem Verhältniß auf, aber nicht in kochendem Weingeiſt von 0,897, von welchem wenigſtens 200 Th. zur Auflöſung von einem Theil Elaidin erforderlich ſind. Beim Erkalten trübt ſich die Auflöſung ohne zu kryſtalliſiren.

Behandelt man vier Theile Elaidin mit einem Theil Aetzkali oder Natron und zwei Theilen Waſſer in der Wärme, ſo geht die Verſeifung leicht vor ſich, ohne daß ſich dabei eine bemerkenswerthe Erſcheinung darböte. Es bildet ſich Oelſüß und eine ſaure Fettſubſtanz, welche mit dem Aetzkali oder Natron eine Verbindung eingeht.

Die ſo erhaltene Seife iſt im Waſſer auflöslich, vorzüglich wenn Wärme mitwirkt; wird aber die Auflöſung etwas konzentrirt, ſo bildet ſich beim Wiedererkalten eine durchſcheinende Maſſe. Auch ſchäumt dieſe wäßrige Auflöſung beim Schütteln, und fügt man eine hinreichende Menge Kochſalz hinzu, ſo wird die Seife zum Theil zerſetzt, ſcheidet ſich von der Flüſſigkeit ab und vereinigt ſich auf deren Oberfläche.

Die Salzſäure zerſetzt ſie leicht in der Wärme und macht eine Fettſubſtanz daraus frei, welche anfangs als flüſſiges Oel erſcheint, beim Erkalten aber zu einer feſten und kryſtalliniſchen Maſſe erſtarrt. Dieſe Säure, welche ſich von allen bekannten Fettſäuren unterſcheidet, wurde Elaidinſäure genannt. Sie bildet ſich auch bei der Verſeifung des Elaidins aus Olivenöl, ſüßem Mandelöl, Haſelnuß- und Acajounußöl.

Eben ſo wie das Elaidin ſelbſt, erhält man auch die Elaidinſäure nicht unmittelbar mit ihrem charakteriſtiſchen Schmelzpunkt, wenn ſie nicht aus reinem Elaidin bereitet worden iſt. Gewöhnlich ſchmelzt ſie 5 bis 6° zu niedrig, allein die Quantität der öligen Subſtanz, welche dieſen Unterſchied darin bewirkt, iſt ſo gering, daß ſie füglich unbeachtet bleiben kann.

Erhitzt man das Elaidin raſch in einer Glasretorte, ſo kommt es bald ins Kochen. Ein ſtarker durchdringender Geruch iſt bemerkbar; es entbindet ſich Gas und man erhält in der Vorlage ein liquides Produkt, welches ungefähr die Hälfte des angewandten Elaidinvolums beträgt, und das beim Erkalten butterartige Konſiſtenz annimmt.

Dieſes Produkt enthält Waſſer, Eſſigſäure, ein flüchtiges ſtark riechendes Oel, ferner eine brenzlich-ölige Flüſſigkeit und zeichnet ſich beſonders durch ſeinen *Elaidinſäure*gehalt aus.

Man ſcheidet dieſe Säure von den andern ſie begleitenden Subſtanzen durch Waſchen mit warmem Waſſer, Auspreſſen zwiſchen Fließpapier und wiederholtes Auflöſen und Umkryſtalliſiren mittelſt Alkohol. Iſt es rein dargeſtellt worden, ſo beſitzt es dieſelben Eigenſchaften, wie die durch Einwirken der Alkalien auf Elaidin erhaltene Elaidinſäure.

Die letzten Produkte der Deſtillation ſind den erſten ſehr ähnlich. Sie unterſcheiden ſich jedoch davon weſentlich durch ihre dunkelbraune Farbe, und indem ſie nur ſehr wenig Elaidinſäure noch enthalten; dagegen findet ſich eine andere Säure darin, welche in kleinen, im Waſſer löslichen Nadeln kryſtalliſirt, durch eſſigſaures Blei gefällt wird, und alle Eigenſchaften der Fettſäure beſitzt. Am Boden der Retorte findet man noch einen kohligen Rückſtand.

Elaidinſäure. (Acide claïdique.)

F. Boudet, Ann. de chim. et de phys. L, 406.

3088. Die Elaidinſäure ſchmilzt bei 44°, und miſcht ſich im flüſſigen Zuſtand in allen Verhältniſſen mit Aether und Alkohol. Aus der letzteren Auflöſung kryſtalliſirt ſie in Blättchen, welche glänzender als alle die vorher erwähnten Fettſäuren ſind. Sie deſtillirt über, ohne daß ſie, dem größern Theile nach, eine Veränderung erleidet. Die kohlenſauren Alkalien werden durch dieſe Säure vollſtändig zerſetzt.

Nach Boudet's Verſuchen verbinden ſich 100 Theile waſſerfreie Elaidinſäure mit 2,73 Th. Waſſer, welche 2,538

Th. Sauerſtoff enthalten zu waſſerhaltiger Säure; in den Neutralſalzen ſind 100 Th. dieſer Säure mit einer Oxydmenge verbunden, welche 2,935 Sauerſtoff enthält.

Elaidinſaure Salze. (Elaïdates). Boudet erhielt neutrales elaidinſaures Kali und Natron, indem er Elaidinſäure mit überſchüſſigem kohlenſauren Kali oder Natron zuſammenbrachte, zur Trockne abdampfte, und den Rückſtand mit heißem Alkohol behandelte, welcher nur das elaidinſaure Salz auflöſte. Mittelſt der wäſſerigen Auflöſungen von elaidinſaurem Kali und Natron erhält man durch doppelte Wahlverwandtſchaft die übrigen elaidinſauren Salze.

Elaidinſaures Natron. Es kryſtalliſirt aus einer Alkohollöſung in feineren und glänzenderen Blättchen als die Säure ſelbſt. Aus ſeiner in der Wärme bereiteten wäſſerigen Auflöſung ſcheidet es ſich durch langſames Abdampfen in ſilberglänzenden Nadeln ab. Verdünnt man die Auflöſung mit einer großen Menge Waſſers, ſo trübt ſie ſich, wird alkaliſch und ſetzt kryſtalliniſche Blättchen von doppelt elaidinſaurem Natron ab.

Das elaidinſaure Kali kryſtalliſirt in zarten glänzenden Nadeln, und verhält ſich übrigens wie das Natronſalz.

Die elaidinſaure Magneſia ſcheint im Waſſer nicht löslich zu ſeyn, löſt ſich aber in Alkohol etwas auf.

Das elaidinſaure Blei iſt etwas mehr löslich in Alkohol; ebenfalls aber unlöslich im Waſſer. Das Queckſilberſalz iſt etwas in Aether auflöslich.

Ricinustalgſäure.

(Synon. Lat. Acidum ricinostearicum. Franz. Acide stéaroricinique, Acide margaritique.)

Buſſy und Lecanu. Journ. de Pharm. XIII, 57.

3089. Die bisher beſchriebenen Produkte gehören größtentheils den bekannten Oelen oder Fetten an; es giebt aber deren andere von geringerem Intereſſe, welche ſich bilden, wenn man auf ähnliche Weiſe das Ricinusöl behandelt, das durch dieſe Art von Reactionen, ſo wie durch ſeine Eigen-

ſchaften in der großen Familie der Fettſubſtanzen eine beſondere Stelle einnimmt. Wir wollen nun das Verfahren beſchreiben, welches zur Bereitung der verſchiedenen Säuren angewendet wird, die das Ricinusöl liefert.

Man verſeift 8 Th. Ricinusöl durch 2 Th. Kalihydrat, welches in 4 Th. Waſſer aufgelöſt iſt. Erwärmt man das Gemenge, ſo verwandelt es ſich in einigen Minuten in eine klebrige durchſcheinende Maſſe, welche im Waſſer vollkommen löslich iſt. Dieſe Seife beſitzt einen äußerſt bittern Geſchmack, der vielleicht von einem ſehr ſcharfen Harz herrührt, welches Soubeiran aus dieſer Ricinusölſeife abgeſchieden hat. Er fällt die Kaliſeifenauflöſung durch Chlorcalcium, und löſt die erhaltene Kalkſeife in kochendem Alkohol auf. Läßt man hierauf die Auflöſung erkalten, ſo ſetzt ſie einen Theil der Seife wieder ab; wird ſie nun, nachdem ſie filtrirt worden, zur Trockne abgedampft und der Rückſtand mit Aether behandelt, ſo löſt dieſer nur das Harz davon auf. Buſſy u. Lecanu haben in dieſer Seife drei verſchiedene fettige Säuren gefunden, welche man durch Sättigung der Baſis mit Salzſäure mit einander gemengt erhält; man würde dieſe Säuren offenbar viel reiner erhalten, wenn man ſich zu deren Bereitung ſtatt der Kaliſeife der von Harz gereinigten Kalkſeife bediente.

Das aus den drei Säuren beſtehende Gemenge bildet ein röthlich gelbes Oel, das bei 18° oder 15° eine ſehr kleine Menge einer ſtarren Subſtanz abſetzt, welche Ricinustalgſäure iſt. Man preßt dieſe zwiſchen Fließpapier aus, löſt ſie dann in kochendem Alkohol auf, und läßt ſie daraus durch Erkalten der Löſung kryſtalliſiren; ſie erſcheint dann in perlmutterglänzenden Schuppen.

Die Ricinustalgſäure ſchmelzt noch etwas unter 130° und zerſetzt ſich theilweiſe bei der Deſtillation. Die Verbindungen derſelben mit Baſen haben große Aehnlichkeit mit den Salzen der bereits abgehandelten fettigen Säuren.

Die ricinustalgſaure Magneſia iſt im Alkohol unlöslich.

Buſſy und Lecanu haben in der waſſerhaltigen Ricinustalgſäure 70,5 Kohlenſtoff, 10,91 Waſſerſtoff und 18,59 Sauerſtoff gefunden.

Ricinusſäure.

Synon. Lat. Acidum ricinicum. Franz. Acide ricinique.

Buſſy u. Lecanu, Journ. de Pharm. XIII, 57.

3090. Die Ricinusſäure ſchmilzt bei 22° und deſtillirt bei einer etwas höheren Temperatur. Sie iſt im Waſſer unlöslich, löſt ſich aber in Alkohol und Aether leicht auf; dieſe Auflöſungen röthen die Lackmustinctur ſtark. Bei 12° löſt 1 Th. Alkohol 3 Theile Ricinusſäure auf. Dieſe Auflöſung wird durch Waſſer getrübt, in der Siedhitze aber wird ſie wieder waſſerhell, wenigſtens wenn die zugegeben Waſſermenge nicht allzugroß war.

Will man dieſe Säure darſtellen, ſo deſtillirt man die ölige Subſtanz, welche nach Abſcheidung der Kryſtalle von Ricinustalgſäure zurückbleibt, bis der dritte Theil der Flüſſigkeit übergegangen iſt. Das deſtillirte Produkt beſteht hauptſächlich aus Ricinusſäure, dieſe iſt aber noch mit Ricinusölſäure gemengt, von welcher man ſie durch Auspreſſen zwiſchen Fließpapier trennt. Die erſtere bleibt dann als perlmutterglänzende Fettmaſſe zurück.

Die Ricinusſäure beſteht aus 73,59 Kohlenſtoff, 9,86 Waſſerſtoff und 16,58 Sauerſtoff.

Ricinusſaure Salze oder Ricinate (Ricinates). Das ricinusſaure Kali, Natron und Ammoniak ſind im Waſſer und Alkohol löslich. Ihre wäßrige Auflöſung liefern mit Chlorcalcium und Chlormagneſium käſige Niederſchläge.

Die ricinusſaure Magneſia iſt im Alkohol löslich, aus welchem ſie in perlmutterglänzenden Nadeln wieder kryſtalliſirt. Sie löſt ſich darin ſelbſt mit einem Ueberſchuß von Baſis auf, und die Auflöſung reagirt dann alkaliſch auf die Pflanzenfarben.

Auch das neutrale und baſiſche ricinusſaure Blei löſt ſich in Alkohol auf.

Ricinusölſäure.

Synon. Lat. Acidum ricino-oleosum. Franz. Acide oleoricinique, Acide élaïodique.

3091. **Buſſy und Lecanu** bereiten dieſe Säure, indem ſie das beim Preſſen der Ricinusſäure angewandte Papier mit Alkohol auskochen. Die Ricinusölſäure bleibt nach dem Abdampfen des Alkohols als ein gelbes Oel, von ſchwachem Geruch und ſcharfem Geſchmack zurück. Sie erſtarrt erſt bei einer Kälte von mehrern Graden unter Null. Im Waſſer iſt ſie unlöslich, mit Alkohol aber miſcht ſie ſich in allen Verhältniſſen. Die Ricinusölſäure bildet *mit* der Magneſia und dem Bleioxyd Salze, die in Alkohol *auflöslich* ſind; dieſe Eigenſchaft ſcheinen auch die übrigen Salze zu beſitzen. Noch iſt dieſe Säure nicht analyſirt worden.

Palmin. (Palmine).

Boudet, Journal de Pharm. 1832. Sept. 469.

3092. Das Ricinusöl unterſcheidet ſich in vieler Beziehung von den gewöhnlichen fetten Oelen ſo ſehr, daß man es nicht zu dieſen ſtellen kann. Schon bei der Deſtillation z. B. bietet es einige ſehr bemerkenswerthe Erſcheinungen dar. Dieſe geht wie gewöhnlich vor ſich, ſo lange nicht das erſte Drittel des Oeles übergegangen iſt, und liefert einige Gaſe und ein liquides Produkt, das ein flüchtiges Oel, Eſſigſäure, Ricinusſäure, Ricinusölſäure aber keine Ricinustalgſäure enthält. Sobald das erſte Drittel übergegangen iſt, bläht ſich der Rückſtand plötzlich auf, erfüllt die ganze Retorte und ſteigt ſogar in die Vorlage über, in Form einer gelben, ſchwammigen elaſtiſchen Maſſe. Aehnliche Erſcheinungen bieten ſich auch bei Einwirkung der Unterſalpeterſäure auf dieſes Oel dar.

Bringt man das Ricinusöl mit ſaurem ſalpeterſaurem Queckſilber oder mit Unterſalpeterſäure in Berührung und zwar in den beim Olivenöl angegebenen Proportionen, ſo verwandelt es ſich in eine ſtarre Subſtanz von wachsähnlichem Ausſehen.

Das Erſtarren des Ricinusöls erfordert übrigens eine achtmal längere Zeit, als das des Olivenöls.

Hat man das Reagens zugegeben, ſo färbt ſich das Ricinusöl goldgelb, und bleibt noch mehrere Stunden, ja

ſelbſt mehrere Tage lang flüſſig, je nach der zugefügten Menge von Unterſalpeterſäure; endlich trübt ſich das Oel nnd wird allmählig dick, bis es ſich zuletzt ganz in eine gelbe durchſcheinende, ſtreifige wachsähnliche Maſſe verwandelt hat, welche hauptſächlich aus Palmin beſteht. Das Erſtarren erfolgt in ſieben, in zwanzig, oder in ſechzig Stunden, je nachdem man zum Ricinusöl $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{80}$, $\frac{1}{200}$ oder eine noch geringere Menge Unterſalpeterſäure zugiebt. Iſt das Säurequantum aber größer und ſteigt es z. B. bis auf ein Drittel oder auf die Hälfte des Oelgewichts, ſo erhitzt ſich das Gemenge ſehr und die Temperatur ſteigt bis 50 oder 66°; es findet ein ſtarkes Aufbrauſen ſtatt, das Oel wird trübe und zugleich klebrig.

Das Palmin iſt gelb gefärbt, wenn es mit Unterſalpeterſäure behandelt worden; iſt es aber rein, ſo erſcheint es ganz weiß. Es iſt auf dem Bruche wachsartig und ſein Schmelzpunkt ſteigt bis zu 66°. Zuweilen wird das Palmin nach einigen Monaten hart und ſpröde wie Glas, und hat dann ganz das Anſehen eines Harzes. Es riecht nach dem flüchtigen Oel, welches man mit den Deſtillationsprodukten des Ricinusöls erhält. Dieſer Geruch tritt noch deutlicher und charakteriſtiſcher hervor, wenn das Palmin mit Waſſer gekocht wird, und man erhält ſogar, wenn man die Operation in einer Retorte vornimmt, ein aromatiſch riechendes deſtillirtes Waſſer, aber keine Spur von ätheriſchem Oele. In Alkohol und Aether iſt das Palmin leicht löslich. Bei 30°C. löſen 100 Th. 36grädiger Alkohol 50 Th. davon auf; in kochendem Weingeiſt löſt ſich noch mehr auf, aber beim Erkalten ſetzt es ſich wieder in kleinen opaliſirenden Körnern daraus ab, welche nicht kryſtalliniſch ſind. Geſchmolzenes Palmin löſt ſich in jedem Verhältniß in Aether auf.

Behandelt man das Palmin durch eine konzentrirte kochende Kaliauflöſung, ſo riecht es ſtark nach dem ihm eigenthümlichen, flüchtigen Oel und verſeift ſich leicht, jedoch langſamer als das Ricinusöl ſelbſt. Es bildet ſich Oelſüß und eine beſondere, der gewöhnlichen Seife ähnliche Verbindung, welche in Alkohol und Waſſer löslich iſt. Die wäſſerige Auflöſung ſchäumt beim Schütteln und die Seife wird durch

Zugabe einer hinreichenden Menge Kochſalzes zerſetzt und ſchwimmt dann auf der Flüſſigkeit, die nun durch Salzſäure nicht mehr getrübt wird.

Hat man dieſe Seife unter Erwärmung in einer großen Menge Waſſer aufgelöſt, und gießt nun einen Ueberſchuß von Salzſäure hinzu, ſo zerſetzt ſich dieſelbe und liefert eine fettigſaure Subſtanz, welche beim Erkalten eine kryſtalliniſche Maſſe bildet.

Erhitzt man das Palmin in einer Glasretorte, *ſo ſchmilzt* es bald, vergrößert ſein Volum, und fängt an zu kochen; es entwickelt Gaſe, Waſſerdampf und ein bräunliches, ſtark nach dem flüſſigen Oel riechendes Fett, das bei gewöhnlicher Temperatur liquid iſt, und ungefähr die Hälfte des angwandten Oels beträgt.

Die Deſtillation hört auf, wenn ſie dieſen Punkt erreicht hat; der noch in der Retorte befindliche Rückſtand bläht ſich dann plötzlich auf, ohne daß man es verhindern könnte, und erfüllt den ganzen Retortenhals. Dieſe dem Anſehen nach harzige Subſtanz iſt derjenigen ſehr ähnlich, welche ſich im gleichen Zeitpunkt und auf dieſelbe Weiſe, bei der Deſtillation des Ricinusöls bildet, und unterſcheidet ſich nur dadurch, daß ſie ſtatt der ſchönen goldgelben Farbe, welche letztere beſitzt, braunroth gefärbt iſt.

Das Deſtillationsprodukt iſt bei gewöhnlicher Temperatur flüſſig und beträgt ungefähr die Hälfte der angewendeten Menge von Palmin. Wird es aufs Neue mit Waſſer deſtillirt, ſo liefert es ungefähr den dritten Theil des Gewichts an flüchtigem riechendem Oel, und läßt als Rückſtand ein feſtes ſehr ſaures Oel, welches in jedem Verhältniß in Alkohol löslich iſt, von ſchwacher Aetzkalilöſung aufgenommen wird und bei 0° liquid iſt.

Reibt man dieſes Oel in der Kälte mit einem Zehentel ſeines Gewichtes gebrannter Magneſia zuſammen, ſo verbindet es ſich ſchnell mit derſelben, unter Wärmeentwickelung, während die Maſſe dick und hart, ſpröde und durchſichtig wird. Dieſe Magneſiaverbindung löſt ſich leicht in Alkohol auf, wodurch es in zwei Theile zerfällt, von denen der eine leichter löslich als der andere iſt.

Zerſetzt man den weniger löslichen Antheil durch verdünnte Schwefelſäure, ſo erhält man eine ölige Subſtanz, welche bei 0° noch flüſſig iſt; ſie gerinnt nur leicht und liefert etwas feſte Subſtanz, aber ſo wenig, daß dieſe nur einen äußerſt kleinen Theil des angewandten Gewichtes Palmin beträgt.

Obgleich alſo unter Einwirkung der Alkalien das Palmin ſich unmittelbar in Palminſäure verwandelt, welche bei 50° ſchmilzt, und obſchon dieſe Säure ſogar großentheils unverändert überdeſtillirt, ſo ſcheint es doch gewiß zu ſeyn, daß das Palmin durch Deſtillation keine Palminſäure giebt. Es iſt daher eine genauere Unterſuchung der durch Deſtillation des Palmins erzeugten Säure nöthig. Vielleicht iſt dieſe identiſch mit der Ricinusölſäure.

Palminſäure. (Acide palmique.)

3093. Man bereitet die Palminſäure aus dem Palmin auf dieſelbe Weiſe wie die Elaidinſäure aus Elaidin. Sie iſt jedoch viel ſchwieriger kryſtalliniſch herzuſtellen, und zuweilen ſcheidet ſich die weingeiſtige Löſung deſſelben in eine obenauf ſchwimmende ölige Flüſſigkeit, welche erſtarrt, und in eine darunter befindliche Auflöſung, welche mehr oder minder regelmäßige Kryſtalle liefert.

Sie bildet ſeidenglänzende Nadeln, welche bei 50° ſchmelzen; bei dieſer Temperatur vereinigt ſie ſich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniß. Bei der Deſtillation geht ſie zum Theil unzerſetzt über, der zerſetzte Antheil aber liefert eine brenzlich ölige Subſtanz, hinterläßt einen kohligen Rückſtand, und verbreitet denſelben Geruch, den man bei der Deſtillation des Ricinusöles wahrnimmt.

In 100 Th. waſſerhaltiger Palminſäure beträgt der Sauerſtoff des Waſſers 3,4 Th. und kommt alſo dem Sauerſtoffgehalt der Baſis in den neutralen palminſauren Salzen ganz gleich.

Palminſaure Salze oder Palmate. (Palmates). Dieſe Salze werden wie die elaidinſauren Salze bereitet. Das neutrale palminſaure Natron reagirt auf die Pflanzen-

farben alkaliſch; eine heiß bereitete weingeiſtige Auflöſung erſtarrt beim Erkalten, ohne Kryſtalle zu liefern; auch kryſtalliſirt die wäſſerige Auflöſung nicht. Durch wenig Waſſer wird das Salz zerſetzt, und bildet ein in Alkohol lösliches ſaures Salz, welches in Nadeln kryſtalliſirt.

Die palminſaure Magneſia iſt in Alkohol löslich, beſonders wenn man dieſen erwärmt; beim Erkalten ſetzen ſich aus der Auflöſung kleine Blättchen ab, welche noch unter 100° ſchmelzen.

Das palminſaure Kupfer iſt ſchön grün und löſt ſich etwas in kochendem Alkohol auf, wirkt aber dieſer längere Zeit darauf ein, ſo zerſetzt ſich das Salz endlich in Säure, die ſich darin auflöſt und in braunes Oxyd, welches ſich präzipitirt.

Das palminſaure Blei löſt ſich in kochendem Alkohol leicht auf und die geſättigte Auflöſung erſtarrt beim Erkalten zu einer durchſichtigen Gallerte. Die verdünnte Auflöſung ſetzt ſeidenglänzende Nadeln ab.

Das palminſaure Silber iſt im Waſſer und Alkohol unlöslich, löſt ſich aber in Ammoniak auf.

Roccellſäure.

Synon. Lat. Acidum roccellicum. Franz. Acide roccellique.

Heeren, Schw. Seidels J. LIX, 346. Liebig Poggend. Ann. XXI, 31.

3094. Dieſe Säure iſt ſtarr; wird ſie geſchmolzen, ſo bildet ſie bei 122° wieder eine kryſtalliniſche Maſſe. Im kalten und warmen Waſſer iſt ſie unlöslich. Sie löſt ſich dagegen in weniger als dem doppelten Gewichte kochenden Alkohols, und kryſtalliſirt beim Erkalten in kurzen Nadeln. Auch im Schwefeläther iſt ſie ſehr löslich und kryſtalliſirt daraus wieder in zarten Kryſtallen, welche ſich bei mikroscopiſcher Betrachtung als kleine viereckige Tafeln darſtellen, und beim Schmelzen kein Waſſer abgeben; durch Deſtillation wird die Roccellſäure zum Theil zerſetzt. In hinreichend ho-

her Temperatur entzündet ſie ſich und brennt gleich den Fettſubſtanzen.

Heeren entdeckte die Roccellſäure in einer Flechte, der Roccella tinctoria, woraus die Orſeille oder das Lackmus bereitet wird. Um ſie darzuſtellen, zieht man dieſe Flechte durch konzentrirtes Ammoniak aus, verdünnt die Auflöſung und miſcht ſie mit aufgelöſtem Chlorcalcium; der ſich bildende Niederſchlag wird dann ausgewaſchen und durch Salzſäure zerſetzt. Man löſt ihn nachher in Schwefeläther auf und erhält ſo die Roccellſäure vollkommen rein. Nach Liebigs Analyſe wäre dieſe Säure zuſammengeſetzt aus:

32 At. Kohlenſtoff	— 1299,48	oder	68,42
32 At. Waſſerſtoff	— 199,68		10,53
4 At. Sauerſtoff	— 400,00		21,05
1 At. waſſerfreie Roccellſäure	1899,16		100,00

Da Liebig aber dafür hält, daß ſie eigentlich aus

32 At. Kohlenſtoff	— 1223,04	oder	67,60
32 At. Waſſerſtoff	— 187,50		10,35
4 At. Sauerſtoff	— 400,00		22,05
1 At. Säure	— 1810,54		100,00

beſtehe, ſo geht daraus hervor, daß dieſe Analyſe noch nicht als zuverläſſig genau betrachtet werden kann, ſondern noch wiederholt werden muß.

Roccellſaure Salze oder Roccellate (Roccellates). Dieſe Salze haben große Aehnlichkeit mit den Seifen. Die Auflöſungen von roccellſaurem Kali und Ammoniak ſchäumen beim Schütteln. Die Roccellſäure in den neutralen Roccellaten enthält viermal ſo viel Sauerſtoff, als die dadurch neutraliſirte Baſis.

Roccellſaures Kali. Dieſes Salz kryſtalliſirt in dünnen Blättchen und iſt im Waſſer leicht löslich.

Roccellſaurer Kalk. Er bildet einen weißen im Waſſer unlöslichen Niederſchlag, und ſcheint weder einen Ueberſchuß von Baſis noch von Säure aufnehmen zu können.

Kaſtanienſäure oder Aesculinſäure. (Acide esculique.)

Fremy, noch nicht veröffentlichte Beobachtungen.

3095. Behandelt man die pulveriſirten Roßkaſtanien mit Alkohol von 36°, ſo erhält man durch Abdampfen deſſelben eine blaßgelbe klebrige Maſſe, welche ſich zuweilen in Flocken aus dem Alkohol abſetzt. Dieſe Subſtanz gleicht derjenigen ſehr, welche Buſſy aus der ägyptiſchen Seifenwurzel dargeſtellt und Saponin genannt hat.

Fremy hat gezeigt, daß man aus dieſen beiden Saponinvarietäten eine eigenthümliche Säure abſcheiden kann.

Das Saponin der Kaſtanien und das der Seifenwurzel unterſcheiden ſich übrigens von einander, allein nicht weſentlich.

Behandelt man das Kaſtanienſaponin oder das der Seifenwurzel mit Säuren in der Kälte, ſo erzeugt ſich nichts, erhitzt man aber die Flüſſigkeit bis 90 oder 100°, ſo fällt ſogleich eine weiße Subſtanz nieder, welche Kaſtanienſäure iſt.

Behandelt man das Kaſtanienſaponin mit kochendem Kali im Ueberſchuſſe, ſo erhält man eine Verbindung des Kali mit Färbeſtoff, während ſich auch Kaſtanienſäure bildet, die gleichfalls mit dem Kali ſich vereinigt. Die Verbindung des Farbſtoffs mit Kali iſt im ſchwachen Alkohol unlöslich, dagegen löſt ſich das kaſtanienſaure Kali darin auf. Behandelt man das kaſtanienſaure Kali mit einer Säure, in der Kälte, ſo wird die Kaſtanienſäure ſogleich gefällt.

Dieſe Säure iſt im Waſſer unlöslich, löſt ſich aber in Alkohol auf, und ſetzt ſich daraus wieder in kryſtalliniſchen Körnern ab.

Durch trockne Deſtillation läßt ſich daraus kein beſonders Produkt erzeugen. Sie löſt ſich in heißer Salpeterſäure auf, wobei ſalpetrige Säure ſich entbindet, und verwandelt ſich in ein gelbes Harz. Die in dieſem Harze ſtets noch vorhandene Salpeterſäure macht es ſehr ſchwierig, die zwiſchen ihm und der Kaſtanienſäure ſtattfindende Miſchungsverſchiedenheit genauer zu beſtimmen. Dieſes Harz löſt ſich leicht in Kali auf, fällt man es aber aus dieſer Auflöſung,

wieder durch eine Säure, ſo hält es noch Stickſtoff zurück. Die Analyſe gab folgende Zuſammenſetzung:

104 At. Kohlenſäure	3979,04	oder	57,19
92 At. Waſſerſtoff	575,0		8,27
24 At. Sauerſtoff	2400,0		34,54
1 At. Kaſtanienſäure	6954,04		100,00

Man erſieht hieraus, daß die Sättigungscapacität der Kaſtanienſäure ſehr gering iſt, dieß ſtimmt aber mit allen ihren Eigenſchaften überein, denn die kaſtanienſauren Salze werden durch Kohlenſäure zerſetzt, was eine äuſſerſt ſchwache Verwandtſchaft zu den Baſen beurkundet.

Das kaſtanienſaure Kali, Natron und Ammoniak ſind ſo leicht löslich im Waſſer, daß ſie nicht einmal kryſtalliſiren, und daher nur in Gallertform erhalten werden können. In Alkohol von 40° ſind ſie unlöslich; dagegen kryſtalliſiren ſie aus einem Alkohol von 20° in ſchönen perlmutterglänzenden Schüppchen. Dieſe Salze ſind ſauer; die übrigen Aesculate ſind alle im Waſſer unlöslich, löſen ſich aber ſämmtlich in ſchwachem Alkohol auf, aus welchem ſie wieder heraus kryſtalliſiren.

Die Kaſtanienſäure und das Saponin haben einige Aehnlichkeit mit einer in der Saſſaparill aufgefundenen eigenthümlichen Subſtanz, dem Saſſaparin.

Saponin. (Saponine)

Bucholz, deſſen Taſchenbuch f. S. 1811. 33. Henry und Pliſſon, Journal de Pharm. XIV, 249. Buſſy, ebend. XIX, 1. Blei, Trommsdorff N. J. XXIV, St. 1. S. 95.

3096. Die Kenntniſſe, welche wir über dieſe Subſtanz haben, ſind noch mangelhaft; und es iſt deshalb auch ſchwierig, ihr die rechte Stelle im Syſteme der organiſchen Chemie anzuweiſen. Aus dieſem Grunde beſchreiben wir ſie hier zunächſt der Säure, welche aus ihr erzeugt wird. Buſſy hat das Saponin aus der ägyptiſchen oder levantiſchen Seifenwurzel ausgeſchieden, welche man als die Wurzel der gypsophila struthium betrachtet; Bucholz hat einen ähnlichen

Körper aus der offizinellen Seifenwurzel erhalten, und Henry und Boutron fanden dieſelbe Subſtanz in der Rinde der Quillaja saponaria; endlich hat Fremy ſie auch in den Roßkaſtanien gefunden. Man darf daher wohl annehmen, daß das Saponin eine in der Pflanzenwelt weit verbreitete Subſtanz iſt.

Buſſy behandelt, um daſſelbe darzuſtellen, die ägyptiſche pulveriſirte Seifenwurzel durch kochenden Alkohol von 36°. Man erhält dieſen einige Minuten lang kochend, filtrirt dann und läßt die Flüſſigkeit erkalten. Das Saponin fällt nun zum Theil nieder und wird durch Filtriren auf einem Leinentuch von der Auflöſung geſchieden. Wird der Alkohol abgedampft, ſo erhält man einen Extract, den man wie die Wurzel behandelt, und der dann ein neues Quantum Saponin liefert.

Dieſe Subſtanz iſt weiß, kryſtalliſirt nicht, läßt ſich leicht zerreiben, und hat einen andauernd ſcharfen und ſtechenden Geſchmack. Das Pulver deſſelben erregt ſtarkes Nießen. Im Waſſer iſt ſie in jedem Verhältniß löslich; die Auflöſung iſt anfangs trübe, wird aber ſpäter durch wiederholtes Filtriren klar; beim Schütteln ſchäumt ſie ſehr ſtark, ſelbſt wenn ſie nur ein Tauſendtel Saponin enthält.

Zu gleichem Gewicht im Waſſer aufgelöſt bildet es damit keinen ſo dicken Schleim als das Gummi; wird es zur Trockne abgedampft, ſo bleibt ein glänzender Firniß zurück, der ſich leicht vom Gefäße ablöſt und pulveriſiren läßt. Der ſchwache Alkohol nimmt das Saponin in jedem Verhältniß auf, während der reine kochende Alkohol nur fünf Prozente davon auflöſt. Der Aether wirkt nicht darauf ein, und entzieht ihm bloß das zufällig damit gemengte Fett, und zwar indem man die Wurzel ſelbſt oder das Saponin damit behandelt.

Der Deſtillation unterworfen bläht es ſich auf, wird ſchwarz und giebt viel ſaures brenzliches Oel. An der Luft brennt es, bläht ſich gleichfalls auf und verbreitet einen aromatiſchen Geruch.

Nach Fremy wird es durch Kochen mit Säuren in Kaſtanienſäure verwandelt. Nach Buſſy wird es durch ko-

chende Salpeterſäure unter Entwickelung rother Dämpfe angegriffen, indem ſich ein gelbes Harz, Schleimſäure und Oxalſäure bildet.

Die kochenden Alkalien verwandeln es nach Fremy in kaſtanienſaure Salze; dagegen wirken nach Buſſy die ſchwachen alkaliſchen Auflöſungen in der Kälte nicht darauf ein; das Barytwaſſer macht jedoch eine Ausnahme hiervon, und giebt in den konzentrirten Auflöſungen des Saponins einen weißen Niederſchlag.

Das neutrale eſſigſaure Blei trübt deſſen Auflöſungen nicht, allein mit dem baſiſchen Bleiacetat liefern ſie einen weißen käſigen Niederſchlag, der ſich in einem Ueberſchuſſe des Saponins wieder auflöſt. Nach Buſſy beſteht es aus

104 At. Kohlenſtoff .	3974,8	oder	51,3
92 At. Waſſerſtoff . .	575,0		7,4
32 At. Sauerſtoff . .	3200,0		41,3
	7749,8		100,0

Es fand derſelbe Chemiker, als er die neutrale Verbindung von Bleioxyd und Saponin, die durch vorſichtiges Eingießen vom baſiſchem Bleiacetat in eine Saponinauflöſung erhalten worden, analyſirte, daß ſie in 100 Theilen 72,8 Saponin und 27,2 Bleioxyd enthalte, wodurch das Atomgewicht des Saponins ſich auf 3730 berechnet. Da dieſe Zahl faſt gerade die Hälfte der vorigen iſt, ſo vermuthe ich, daß die nachſtehenden Formeln ſowohl für die Kaſtanienſäure als für das Saponin vorzuziehen ſind; nämlich

Saponin . . . $C^{52}H^{46}O^{16}$

Kaſtanienſäure . $C^{52}H^{46}O^{12}$

Die von Fremy für neutral gehaltenen Aesculate würden dann ſaure Salze ſeyn.

Kapitel V.

Fixe ternäre Säuren.

3058. Die in dieſem Kapitel zuſammengeſtellten Säuren ſind weder an freier Luft noch im luftleeren Raume flüchtig. Sie zerſetzen ſich gewöhnlich in der Hitze, liefern dann neue Säuren, welche Brenzſäuren genannt werden, und die beſtändiger ſind als diejenigen, aus welchen ſie erzeugt werden. Erhitzt man ſie mit einem Ueberſchuß von Kalihydrat, ſo verwandeln ſie ſich in ſauerkleeſaures und eſſigſaures Kali.

Faſt alle dieſe Säuren ſind ſtarr, im Waſſer löslich und kryſtalliſirbar. Im Allgemeinen enthalten ſie wenig Waſſerſtoff dagegen aber viel Sauerſtoff.

Eine Menge dieſer Säuren finden ſich in vielerlei Früchten und verdienen eine beſondere Beobachtung, weil man ſehr wichtige Anwendung von ihnen macht.

Wir zählen hier dieſe Säuren, ſo wie diejenigen, welche aus ihnen erſt erzeugt werden, alle auf.

Weinſteinſäure
Paraweinſteinſäure
Brenzweinſteinſäure

Zitronenſäure
Brenzzitronenſäure
Aepfelſäure
Malealſäure
Paramalealſäure

Mekonſäure
Brenzmekonſäure
Metamekonſäure

Gerbſäure
Gallusſäure
Brenzgallusſäure
Metagallusſäure

Chinaſäure
Brenzchinaſäure

Oxalwaſſerſtoffſäure
Gallertſäure
Humusſäure

Weinſteinſäure.

Synon. Weinſäure, weſentliches Weinſteinſalz. Lat. Acidum tartaricum, Sal essentiale tartari. Franz. Acide tartarique s. tartrique.

Retzius und Scheele, Crell's chem. Journ. II, 179. Richter, deſſen neuere Gegenſt. der Chem. VI, 39. Thenard, Scherer J. VIII, 630. Destouches, Ann. de Chim. LXI, 180 u. LXII, 39. Henry, ebend. LXXII, 309. Figuier, ebendaſ. LXXXI, 198. Vogel, Schw. J. XVIII, 189. Oſann, Kaſtn. Arch. III, 204 und 369; V, 107. Fabroni, Ann. de Ch. et Ph. XXV, 9. Roſe, Ann. de Ch. et de Ph. XXII, 356. Gerber, Brandes Arch. XXVI, 74. Funke, ebend. XXVI, 83. Berzelius, Pogg. Ann. XIX, 306. 324. Dulk, Schw. n. Jahrb. d. Ch. u. Ph. LXIV, 180. Pelouze, Pogg. Ann. XXVI, 343. Gay-Luſſac Ann. de Ch. et Ph. III, 281. Robiquet Journ. de Pharm. IX, 330. Soubeiran, ebendaſ. I, 395. Poutet, ebendaſ. X, 246. Desfoſſes, Bullet. de Pharm. XV, 613.

3098. Die Weinſteinſäure findet ſich zuweilen ganz frei in der Natur, gewöhnlich aber doch als ſaures weinſteinſaures Kali oder als neutraler weinſteinſaurer Kalk. Sie kommt in verſchiedenen Früchten und beſonders in den Weintrauben vor, welche ſo viel doppeltweinſteinſaures Kali enthalten, daß man daſſelbe zur techniſchen Benutzung in großen Maſſen daraus gewinnt. Da dieſes Salz in Waſſer, welches ein merkliches Quantum Weingeiſt enthält, unlöslich iſt, ſo ſetzt es ſich aus den Weinen mit etwas weinſteinſaurem Kalk und Farbſtoff in Kryſtallen ab; dieß iſt dann der rohe Weinſtein. Die darin enthaltene Weinſteinſäure beſteht aus:

8 At. Kohlenſtoff . .	305,76	oder	36,81	100,0
4 At. Waſſerſtoff .	24,96		3,01	
5 At. Sauerſtoff .	500,00		60,18	
1 At. waſſerfr. Weinſteinſ.	830,72		88,00	100,0
2 At. Waſſer . .	112,48		12,00	
1 At. kryſtall. Weinſteinſ.	943,20			

Es iſt kein Unterſchied zwiſchen kryſtalliſirter und ausgetrockneter Säure, denn ſie nimmt beim Kryſtalliſiren nur zwei Atome Waſſer auf, die ihr nicht anders wieder entzo-

gen werden können, als wenn man ſie mit einer Baſis verbindet.

Die Weinſteinſäure kryſtalliſirt nach Peclet in ſechsſeitigen Säulen, an welchen je zwei Seiten parallel ſind, und die ſich in eine dreiſeitige Pyramide endigen. Die vier größern ſtumpfen Winkel haben 129° und die beiden kleinern 102°. Die Neigungswinkel der Pyramide ſind 102½°, 122° und 125°. Kryſtalliſirt ſie langſam, ſo werden zwei gegenüber liegende Seiten ſo groß, daß der Kryſtall eine Tafel zu ſeyn ſcheint. Die Weinſteinſäure iſt an der Luft unveränderlich, ſchmeckt ſehr ſauer und reagirt äußerſt ſtark auf das Lackmus. Kaltes Waſſer löſt die anderthalbfache, kochendes Waſſer aber die doppelte Gewichtsmenge davon auf. Die Auflöſung zerſetzt ſich nach und nach an der Luft, überzieht ſich mit Schimmel und giebt Eſſigſäure. Auch in Alkohol iſt ſie löslich, jedoch in geringerer Menge, und kryſtalliſirt daraus regelmäßiger, als aus der wäßerigen Auflöſung. In 100 Theilen einer Auflöſung von Weinſteinſäure ändert ſich der Gehalt an kryſtalliſirter Säure, je nach dem ſpezifiſchen Gewicht in folgendem Verhältniß.

Spez. Gewicht.	Säuregehalt in 100 Th. Auflöſung.	Spez. Gew.	Säuregehalt in 100 Th. Auflöſung.
1,008	1,63	1,160	32,06
1,023	5,00	1,174	34,24
1,040	9,06	1,200	39,04
1,068	14,28	1,208	40,00
1,080	17,45	1,240	46,03
1,109	22,27	1,274	51,42
1,120	24,98	1,280	52,59
1,122	25,00	1,320	58,75
1,155	30,76	1,360	64,56

Bei mäßiger Erwärmung ſchmilzt die Weinſteinſäure und ändert ſich, wenn man die Hitze nicht ſteigert, dergeſtalt um, daß ſie mit Kalk ein lösliches Salz bildet, während der gewöhnliche weinſteinſaure Kalk faſt ganz unlöslich iſt. Sie nimmt übrigens ihren urſprünglichen Zuſtand wieder an, wenn man ſie mit einer kräftigen Baſis verbindet. Erhitzt man dieſe Säure noch ſtärker, ſo bläht ſie ſich auf, erleidet

eine Zerſetzung und riecht nach verbranntem Zucker. Sie liefert ein brenzliches Liquidum, welches Eſſigſäure, brenzliche Weinſteinſäure, eine ölige Subſtanz und geiſtige Flüſſigkeit enthält, die Aehnlichkeit mit Brenzeſſiggeiſt hat. Auch Gaſe entwickeln ſich, die ein Gemenge aus Kohlenſäure und Kohlenwaſſerſtoffgas ſind; als Rückſtand verbleibt Kohle.

Durch Einwirkung der Salpeterſäure verwandelt ſich die Weinſteinſäure in Sauerkleeſäure; Schwefelſäure erzeugt aus ihr Eſſigſäure, zugleich aber noch andere Nebenprodukte, wie Kohlenſäure, ſchwefelige Säure und Kohlenoxyd. Läßt man ein Gemenge von Schwefelſäure und Braunſtein in der Hitze auf ſie einwirken, ſo erhält man Ameiſenſäure und Kohlenſäure. Aetzkali zerſtört ſie bei 200° und verwandelt ſie in eſſigſaures und oxalſaures Kali, wie Gay-Luſſacs Verſuche bewieſen haben. Hierbei reagiren bloß die Beſtandtheile in der Säure auf einander, und geben ein halbes Atom waſſerhaltige Eſſigſäure und ein Atom oxalſaures Kali, wie dieß in folgender Formel ausgedrückt iſt:

$$C^{16}H^{8}O^{10} = C^{8}H^{6}O^{3}, H^{2}O + 2\,C^{4}O^{3}$$

Es entbindet ſich bei dieſer einfachen Reaction kein Gas; es bedarf übrigens nur einer Hitze von 200° und ein Kaliquantum, welches doppelt ſo groß iſt als das, welches zur Sättigung der angewandten Säuremenge erforderlich wäre.

Die Weinſteinſäure giebt mit Kalk-, Baryt-, und Strontianwaſſer, ſo wie mit eſſigſaurem Blei weiße Niederſchläge, welche ſich in einem Ueberſchuß der Säure wieder auflöſen. Sie kann die Salze, welche Mineralſäuren enthalten, nicht zerſetzen, außer wenn unlösliche Niederſchläge von doppeltweinſteinſauren Salzen ſich bilden können. Dieß findet z. B. ſtatt, wenn man Weinſteinſäure in konzentrirte Kaliauflöſungen gießt.

Die Weinſteinſäure kann ſich mit andern ſchwachen Säuren vereinigen, mit welchen ſie ſehr leicht lösliche Verbindungen bildet. So löſt ſie z. B. die Titanſäure auf, und bildet mit Borſäure eine zerfließliche Verbindung, welche aber ſchon durch vieles Waſſer wieder zerſetzt werden kann.

3099. Man ſtellt die Weinſteinſäure aus dem doppelt-weinſteinſauren Kali dar, welches unter dem Namen gereinigter Weinſtein oder Cremor tartari bekannt iſt. Man erhitzt Waſſer in einem Keſſel und giebt ungefähr einen Theil geſtoßenen Weinſtein zu 10 Theilen Waſſer. Hierauf rührt man Kreide in die Flüſſigkeit, und zwar, indem man ſie, der gleichmäßigen Vertheilung wegen, durch ein Sieb hineinfallen läßt. Es entſteht nun von der ſich entwickelnden Kohlenſäure ein ſtarkes Aufbrauſen, woran man erkennt, wie viel Kreidezuſatz erforderlich iſt. Man hat 1 Theil Kreide zu vier Theilen Weinſtein nöthig. Es bildet ſich ein Niederſchlag von weinſteinſaurem Kalk, während neutrales Kalitartrat aufgelöſt bleibt. Um auch dieſes zu zerſetzen, wendet man Chlorcalcium an; es bildet ſich wiederum ein Niederſchlag von Kalktartrat, welcher mit dem vorigen vereinigt und mit Schwefelſäure behandelt wird, welche ſich des Kalkes bemächtigt und die Weinſteinſäure frei macht.

Desfoſſes verſuchte dieſe Bereitung ökonomiſcher zu machen. Er nimmt ein Atom Weinſtein, löſt ihn in kochendem Waſſer auf und giebt ein Atom Kreide hinzu, wodurch ein Atom Kalktartrat niederfällt, während ein Atom Kalitartrat aufgelöſt bleibt.

Der geſammelte weinſteinſaure Kalk wird nun mit einem Atom Schwefelſäure zuſammengebracht, wodurch ein Atom ſchwefelſaurer Kalk gebildet, und ein Atom Weinſteinſäure frei wird. Man ſüßt das Gemenge aus, um alle Weinſteinſäure daraus abzuſcheiden.

Hierauf bringt man das bei dieſen beiden Operationen erhaltene neutrale weinſteinſaure Kali, ſo wie den Gyps miteinander in Berührung und kocht das Gemenge einige Minuten lang. Man erhält nun ſchwefelſaures Kali und weinſteinſauren Kalk. Letzterer wird ausgeſüßt, und wieder durch ein Atom Schwefelſäure zerſetzt. Die aufgelöſte Weinſteinſäure wird dann vereinigt und abgedampft. Sie kryſtalliſirt erſt, wenn die Auflöſungen auf dem Aräometer 36 bis 38° zeigen, und ziemlich zähflüſſig ſind. Die Kryſtalliſation geht leichter vor ſich in einem geheizten Raum, als in der Kälte. Man reinigt die erhaltene Säure durch wiederholtes Um-

kryſtalliſiren. Die erſten Anſchüſſe liefern deutlicher ausgebildete und größere Kryſtalle. Durch etwas Thierkohle kann ſie vollkommen ſo rein und farblos dargeſtellt werden, wie ſie jetzt im Handel vorkommt. Man muß zu dem Ende aber thieriſche Kohle anwenden, welche zuvor mit Salzſäure ausgewaſchen worden.

In den Laboratorien kann man zur Darſtellung dieſer Säure auch weinſteinſaures Blei anwenden, indem man durch die in Waſſer aufgeſchlämmte Maſſe, Schwefelwaſſerſtoffgas leitet.

Die Weinſteinſäure wird in den Kattundruckereien angewendet. Man erſetzt zuweilen die Zitronenſäure durch ſie bei Bereitung von limonadeähnlichen Getränken. Auch in der Medizin wird ſie angewendet. In den Laboratorien wird ſie als Reagens zur Entdeckung des Kali's gebraucht, oder um die Fällung gewiſſer Oxyde, wie z. B. des Antimonoxyds, der Titanſäure u. ſ. w. zu verhindern.

3100. **Weinſteinſaure Salze oder Tartrate.** (Tartrates) Die baſiſchen Metalloxyde erfordern zu ihrer Sättigung eine Menge Weinſteinſäure, die genau fünfmal mehr Sauerſtoff enthält als die Baſis. Die ſauren Tartrate enthalten gewöhnlich die doppelte Menge Säure. Die weinſteinſauren Salze verbinden ſich untereinander gerne zu Doppelſalzen. Dieſe Doppelſalze ſind entweder neutral oder baſiſch, und faſt alle auflöslich, wenn ſie Kali oder Natron enthalten. Sie ſcheinen zuweilen mehrere Antheile überſchüſſiger Baſis aufnehmen zu können, jedoch in denjenigen Salzen, welche zwei Theile Baſis enthalten und die ſich äußerſt leicht bilden, und am genaueſten bereits unterſucht ſind, verhält ſich der Sauerſtoffgehalt beider Baſen zu dem der Säure wie 2:5.

Die ſauern Tartrate von Kali, Natron und Ammoniak ſind minder löslich im Waſſer, als die neutralen. Alle übrigen weinſteinſauren Salze werden durch einen Säureüberſchuß auflöslich. Die ſtarken Baſen, mit Ausnahme derjenigen, deren Carbonate löslich ſind, bilden im Waſſer unlösliche oder mindeſtens doch wenig lösliche Tartrate. Die

Weinſteinſäure bildet dagegen ſehr leichtlösliche Doppelſalze mit den indifferenten und ſelbſt mit den ſauren Oxyden.

Die Borſäure und der Borax ſteigern die Löslichkeit des Weinſteins bedeutend, und üben auch einen Einfluß auf das weinſteinſaure Natron, ſo wie auf andere Tartrate.

Die Tartrate zerſetzen ſich leicht im Feuer; es entbindet ſich dabei Kohlenwaſſerſtoff, Kohlenſäure und Kohlenoxyd; als Deſtillat erhält man Waſſer und eine ölige Subſtanz, während im Rückſtand entweder kohlenſaure Salze, Oxyde oder ſelbſt Metalle und Kohle verbleiben, je nach Beſchaffenheit der angewandten weinſteinſauren Salze. Enthielt das Salz einen Säureüberſchuß, ſo verbreitet es einen dem verbrannten Zucker ähnlichen Geruch, gerade wie die ähnlich behandelte freie Weinſteinſäure, und liefert auch eine Brenzſäure; dieſe Erfahrung gilt wenigſtens für das ſaure weinſteinſaure Kali.

Bis jetzt hat man in der Natur bloß neutrales Kalktartrat, Thonerdetartrat und Kalibitartrat aufgefunden.

Doppeltweinſteinſaures Kali und Kalibitartrat. Man kennt nur zwei Kalitartrate, das neutrale und das ſaure Salz. Das Bitartrat wird zur Bereitung der Weinſteinſäure und ihrer Verbindungen angewendet. Es wird Weinſteinrahm (Cremor tartari) genannt und auf ſehr mannigfaltige Weiſe benutzt.

Dieſes Kalitartrat ſetzt ſich an den Wänden der Weinfäſſer in dünnen kryſtalliniſchen Blätern ab und bildet ſo mit etwas Kalktartrat und Weinhefe eine mehr oder minder dicke Kruſte, den ſogenannten Weinſtein. Man unterſcheidet weißen und rothen Weinſtein, je nach dem er aus weißem oder rothem Wein ſich abſetzt. Beide Varietäten unterſcheiden ſich nicht weſentlich von einander, und durch Reinigung derſelben erhält man den Weinſteinrahm. Dieſe Arbeit geſchieht in Montpellier auf folgende Weiſe. Nachdem der rohe Weinſtein vorher pulveriſirt worden, kocht man ihn mit Waſſer in großen Keſſeln, zwei bis drei Stunden lang. Die erhaltene Auflöſung läßt man drei Tage lang ruhig er-

kalten, und erhält dann einen ſchlammigen Niederſchlag und Kryſtalle, welche ſich an den Seitenwänden des Gefäßes anſetzen. Man ſammelt dieſe und wäſcht ſie mit kaltem Waſſer. Hierauf löſt man ſie in kochendem Waſſer auf, und rührt 4—5 Prozent Thon und ebenſo viel Thierkohle unter die Auflöſung. Der Thon zieht den Farbſtoff an und bildet, vermöge ſeines Thonerdegehaltes, damit eine unlösliche Verbindung. Die Operation geſchieht in koniſchen Keſſeln, welche ſich am beſten zur Scheidung der Flüſſigkeit von dem erdigen Niederſchlag eignen. Den Keſſel läßt man acht Tage lang ſtehen, damit er langſam abkühlen kann. Die aus der Auflöſung ſich abſetzenden Kryſtalle ſind farblos und werden noch weißer, wenn man ſie auf Leinentuch einige Tage lang der freien Luft ausſetzt. Der alſo bereitete Weinſteinrahm enthält immer noch kleine Mengen von weinſteinſaurem Kalk. Die Mutterlauge wird zur Auflöſung eines neuen Quantums Weinſtein angewendet. Ihre Verwendung geſchieht ſehr regelmäßig, nämlich die von der zweiten Kryſtalliſation wird zur erſten genommen, und die von der erſten, wendet man zum Waſchen des ſchlammigen Abſatzes an. Die letzten Mutterlaugen, welche reich an leicht faulenden Stoffen iſt, wird in Gemüßgärten mit Nutzen zum Begießen gebraucht.

Das Kalibitartrat ſchmeckt ſchwach ſauer, kryſtalliſirt in kleinen dreiſeitigen Säulen mit zweiflächiger Zuſchärfung an den Enden. Man kann dieſem Salze ſein Kryſtallwaſſer entziehen, ohne daß es eine Zerſetzung erlitte. Es beſteht aus

2 At. Weinſteinſäure . . .	1661,44	oder	73,85	} 100
1 At. Kali . . . . . :	587,91		26,15	
1 At. waſſerfr. Kalibitartrat	2249,35		95,24	
2 At. Waſſer	112,48		4,76	
1 At. Kalibitartrat . . .	2361,83		100,00	

Die Löslichkeit des doppeltweinſteinſauren Kali's, im Waſſer von verſchiedener Temperatur, iſt in folgender Tabelle ausgedrückt.

Waſſer von	löſen auf	Waſſer von	löſen auf
0°	1,0	60°	3,5
10°	1,2	70°	4,8
15°	1,3	80°	6,8
20°	1,4	90°	9,5
30°	2,0	100°	14,0
40°	2,0	101,25	15,1
50°	2,6		

Der gereinigte Weinſtein wird ſehr häufig in der Färberei, entweder für ſich allein oder mit Alaun gemengt, als Beitze angewendet.

In der Medizin gebraucht man ihn allein oder mit Borax verbunden als Abführungsmittel. Durch einen Zuſatz von Borax oder Borſäure wird ſeine Löslichkeit auſſerordentlich vermehrt, weshalb man dieſes Arzneimittel löslichen Weinſtein (Cremor tartari solubilis) genannt hat. In den Laboratorien glüht man ihn mit ſalpeterſaurem Kali Behufs der Gewinnung eines reinen kohlenſauren Kali's. Ein im Feuer behandeltes Gemenge von 1 Th. Weinſtein mit 2 Th. Salpeter heißt weißer Fluß und beſteht hauptſächlich aus kohlenſaurem Kali. Der ſchwarze Fluß wird durch Glühen von 2 Th. Weinſtein mit 1 Th. Salpeter bereitet, und unterſcheidet ſich vom erſtern nur durch ſeinen Kohlengehalt. Calcinirt man den gereinigten Weinſtein an der Luft für ſich allein, ſo erhält man ebenfalls kohlenſaures Kali. Glüht man ihn dagegen bei abgehaltener Luft, ſo erhält man ein inniges Gemenge von Kohle und kohlenſaurem Kali, welches man zur Bereitung des Kaliums anwendet. Die Weinhefenaſche wirkt nur vermöge des kohlenſauren Kali's, welches aus dem in dieſer Hefe enthaltenen Weinſtein ſich erzeugt.

Zuweilen wird der Weinſtein mit Sand, Thon und andern im Waſſer unlöslichen Subſtanzen verfälſcht, welches man leicht erkennt, wenn man ihn in heißer alkaliſcher Lauge auflöſt.

Löslicher Weinſtein. (Cremor tartari solubilis). Unter dieſem Namen begreift man verſchiedene Verbindungen. Die merkwürdigſte darunter iſt das weinſteinſaure Doppelſalz von Borſäure und Kali. Es ſchmeckt nicht unange-

nehm ſauer, kryſtalliſirt nicht, zieht die Feuchtigkeit aus der Luſt nicht merklich an, und löſt ſich in ſehr wenig kaltem Waſſer noch leichter aber im kochenden auf. Eine ſehr konzentrirte Auflöſung dieſes Salzes bildet beim Erkalten eine blaulich weiße Gallerte. Der Alkohol wirkt nicht darauf ein. Die Schwefelſäure ſcheidet in der Siedhitze die Vorſäure daraus ab, welche beim Erkalten des Gemenges kryſtalliſirt.

Unter gewiſſen Umſtänden, welche bisher noch nicht genau ermittelt werden konnten, verliert dieſes Doppelſalz im kalten Waſſer ſeine Löslichkeit, ohne daß es ſeine übrigen Eigenſchaften oder ſeine Miſchung veränderte; es nimmt jedoch ſeine vorige Natur wieder an, wenn man es wenige Augenblicke mit Waſſer kocht, und die zur Trockne abgedampfte Auflöſung liefert vom löslichen Weinſtein ein Gewicht, was dem ganz gleich kommt, welches man von der unlöslichen Subſtanz angewendet hat.

Man bereitet den löslichen Weinſtein, indem man in der Siedhitze einen Theil Vorſäure und vier Theile gereinigten Weinſtein in 24 Theil Waſſer auflöſt. Die Auflöſung wird dann ſo lange gekocht, bis die Flüſſigkeit konzentrirt iſt; hierauf mäßigt man das Feuer und rührt die Maſſe um, bis ſie erſtarrt und faſt ſpröde wird. In kaltes Waſſer gebracht, muß ſich dieſelbe nunmehr vollſtändig auflöſen. Man trocknet ſie nun in einer Trockenkammer vollkommen, und verwandelt den alſo erhaltenen löslichen Weinſtein in Pulver. Sollte das Produkt nicht gänzlich im kalten Waſſer ſich auflöſen, ſo zerrührt man es in dem doppelten Gewichte dieſer Flüſſigkeit, filtrirt und dampft aufs Neue zur Trockne ab. Es bleibt dann auf dem Filter gewöhnlicher Weinſtein.

Der alſo erhaltene lösliche Weinſtein enthält demnach etwas Weinſtein; um ihn davon zu reinigen, löſt man ihn wiederholt auf, und konzentrirt die Auflöſung jedesmal wieder, bis ſie endlich keinen gewöhnlichen Weinſtein mehr abſetzt.

Man muß zur Bereitung des löslichen Weinſteins durchaus entweder geſchmolzenen oder durch wiederholte Kryſtalliſation von Schwefelſäure oder Glauberſalz gereinigte Vor-

ſäure anwenden, weil auſſerdem das Präparat einen unangenehmen Geſchmack bekäme.

Eine andere Varietät des löslichen Weinſteins erhält man, wenn man 6 Th. gereinigten Weinſtein und 2 Th. Borax in ſechzehn Theilen Waſſer fünf Minuten lang kocht; nachdem die Flüſſigkeit erkaltet iſt, dekantirt man ſie, damit ſich der kleine Antheil von weinſteinſaurem Kalk abſetzt, welcher ſich immer im Weinſtein vorfindet. Die abgegoſſene Flüſſigkeit enthält aber immer noch etwas davon aufgelöſt.

Der auf dieſe Weiſe erhaltene lösliche Weinſtein zerfließt an der Luft. Er löſt ſich in einem gleichen Gewichte Waſſers von 12° C. auf, braucht aber nur die Hälfte davon in der Siedhitze. Die heiße Auflöſung, welche nur mit dem halben Gewicht Waſſer bereitet worden, beſitzt Syrupskonſiſtenz und ſetzt nach einigen Tagen Kryſtalle von weinſteinſaurem Kalk ab. Die Auflöſung dieſes Doppelſalzes wird durch Schwefelſäure, Salpeterſäure und Salzſäure nur ſehr unvollkommen zerſetzt, indem ſich nur wenig Vorſäure nach Behandlung mit dieſen Säuren daraus abſetzt. Ein anderer Antheil Borſäure bleibt in der Flüſſigkeit aufgelöſt und zwar mit Hilfe der angewandten Säure; die größte Menge aber bleibt mit dem Tartrat verbunden und läßt ſich durch keine Säure abſcheiden.

Das borſaure Kali, Natron und Ammoniak verhalten ſich gegen den Weinſtein gerade ſo wie der Borax und das damit ſich bildende Salz iſt leicht löslich, ſauer und zerfließlich.

Neutrales weinſteinſaures Kali oder tartariſirter Weinſtein (Tartarus tartarisatus). Das ehedem als Arneimittel angewandte weinſteinſaure Kali wurde bereitet, indem man eine heiße Auflöſung von kohlenſaurem Kali mit pulveriſirtem Weinſtein ſättigte. Dieſes Salz enthält kein chemiſch gebundenes Waſſer, und zieht Feuchtigkeit aus der Luft an. Es löſt ſich in vier Theilen kalten und in viel weniger heißen Waſſers auf. Es kryſtalliſirt nur ſchwierig und zwar erſt in einigen Tagen aus ſehr konzentrirten Auflöſungen. Der kochende Weingeiſt, in welchem das Kalibitartrat vollkommen unlöslich iſt, löſt etwas vom Neutralſalze auf.

Die Löslichkeit dieſes Salzes läßt ſich durch eine gerade Linie ausdrücken, und die daraus abgeleitete Gleichung $x = 130 + 1{,}38$ t. giebt die in 100 Th. Waſſer aufgelöſten Salzmengen für jede Temperatur an. Wir laſſen hier einige Zahlen folgen:

bei 0° löſen ſich in 100 Th. Waſſer	130 Th.
10°	143,8
15°	150,7
100°	268,0

Weinſteinſaures Natron. Das neutrale Salz iſt an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich und verwittert in gelinder Wärme. Es enthält 17 Prozent Waſſer und löſt ſich leicht in dieſem Liquidum auf, beſonders in der Wärme; im abſoluten Alkohol iſt es gänzlich unauflöslich.

Das doppeltweinſteinſaure Natron enthält 15 Prozent Waſſer und 1 Theil deſſelben bedarf 8 Theile kaltes und 1,8 Th. kochendes Waſſer zur Auflöſung.

Weinſteinſaures Natron und Kali, auch Natronhaltender Weinſtein oder Seignetteſalz. (Tartarus natronatus s. Sal polychrestum de Seignette). Man bereitet es, indem man eine heiße Auflöſung von kohlenſaurem Natron, mittelſt gereinigtem Weinſtein ſättigt; die Flüſſigkeit wird dann filtrirt, und zur Kryſtalliſation gebracht. Dieſes Salz iſt ein gelindes Abführungsmittel, welches früher in hohem Rufe ſtand. Es ſchmeckt ſalzig und etwas unangenehm, und kryſtalliſirt in großen prismatiſchen 8 bis 10ſeitigen Kryſtallen mit ungleichen Seitenflächen und abgeſtumpften Endflächen. Das Seignetteſalz verwittert nur in warmer Luft und auf der Oberfläche; es beſteht aus:

1 At. weinſteinſ. Natron .	1221,64	oder	32,45
1 At. weinſteinſ. Kali . .	1418,63		37,67
20 At. Waſſer	1124,90		29,88
	3765,07		100,00

Gießt man in eine Auflöſung von weinſteinſaurem Kali-Natron, Chlor, Barium oder Calcium, ſo fällt ein ſchwerlös-

liches Doppelſalz von Natron- und Baryt- oder Kalk-Tartrat nieder.

Weinſteinſaurer Kalk. Im reinen Waſſer iſt er kaum löslich, löſt ſich aber bei Zuſatz von Säure etwas auf. Verdünnte Salzſäure löſt ihn auf und zerſetzt ihn zugleich. Wird die Säure hierauf mit Ammoniak geſättigt, ſo wird wieder weinſteinſaurer Kalk gebildet, der nach einigen Stunden in langgezogenen Octaedern an den Seitenwänden des Gefäßes kryſtalliſirt. Das Kali löſt den weinſteinſauren Kalk auf, und die Flüſſigkeit, wenn ſie abgedampft wird, erlangt zuletzt einen Grad von Konzentration, bei welchem ſie zu einer ſehr konſiſtenten Gallertmaſſe erſtarrt. Beim Erkalten wird ſie jedoch wieder flüſſig und klar. Der weinſteinſaure Kalk iſt zuſammengeſetzt aus:

1 At. Weinſteinſäure .	830,72	70,00	100
1 At. Kalk	356,03	30,00	
1 At. waſſerfr. Kalktartrat	1186,75	72,51	
8 At. Waſſer . . .	449,92	27,49	
1 At. kryſtall. Kalktartrat	1636,67	100,00	

Die Bereitung dieſes Salzes wurde bereits oben bei der Weinſteinſäure angegeben.

Weinſteinſaure Magneſia. Sie iſt nur in einem Säureüberſchuß etwas auflöslich, und wird im Feuer erſt zerſetzt, nachdem ſie in Fluß gekommen iſt.

Weinſteinſaure Thonerde. Dieſes Salz iſt leicht löslich, obgleich es nicht zerfließlich iſt. Wird die Auflöſung abgedampft, ſo bildet ſie eine gummiähnliche Maſſe. Man fand dieſes Tartrat im Lycopodium complanatum, deſſen Infuſion, vermöge des Gehaltes an dieſem Salze, als Beitzmittel angewendet werden kann.

Die Weine und beſonders die deutſchen enthalten weinſteinſaure Thonerde in Verbindung mit weinſteinſaurem Kali. Selbſt das neutrale weinſteinſaure Kali kann Thonerdehydrat in ziemlicher Menge auflöſen, wodurch aber die Flüſſigkeit nicht alkaliſch wird.

Weinſteinſaures Eiſen. Das Eiſenoxydulſalz löſt ſich nur in dem 400fachen Gewichte kalten Waſſers und in

etwas geringerer Menge kochenden Waſſers auf. Mengt man eine Auflöſung von Weinſteinſäure mit einer ſchwefelſauren Eiſenoxydulſolution, beide heiß und konzentrirt, ſo ſetzt ſich dieſes Salz beim Erkalten der Flüſſigkeit in weißen blätterigen Kryſtallen ab.

Das Eiſen löſt ſich unter Waſſerſtoffentbindung in einer Weinſteinſolution auf. Kocht man 1 Th. Eiſenfeilſpäne und zwei Theile Weinſtein mit Waſſer, ſo erhält man ein ſchwerlösliches weißes Doppelſalz, welches man durch Dekantiren von den nicht angegriffenen Eiſenfeilſpänen ſcheidet, über welchen es ſchwimmt. Die Salzmaſſe wird nun zum dicken Brei abgedampft und Kugeln daraus geformt, die man Stahlkugeln (Globuli martiales) nennt. An der Luft werden ſie allmählig ſchwarz durch höhere Oxydation des Eiſens. Beim Gebrauche bindet man eine ſolche Kugel in Leinwand und hängt ſie in das Waſſer. Dieſes löſt nun ein Doppeltartrat und vor allem das weinſteinſaure Eiſenoxyd-Kali auf, welches viel auflöslicher iſt und ſich erſt durch Einwirkung des vom Waſſer abſorbirten Sauerſtoffs bildet. Der auflösliche Eiſenweinſtein, der Stahlweinſtein und die tartariſirte Eiſentinctur ſind Präparate, welche gleichfalls aus Weinſtein und Eiſenoxyd dargeſtellt werden.

Das weinſteinſaure Eiſenoxyd iſt braun, nicht kryſtalliſirbar und auflöslich im Waſſer u. Alkohol. Kali fällt daraus einen Theil des Eiſenoxydes, wenigſtens wenn das Salz nicht ſehr ſauer iſt. Dagegen werden die Doppelſalze von weinſteinſaurem Kali und Eiſen weder durch Kali, Natron oder Ammoniak, noch durch die Carbonate dieſer Baſen getrübt. Dagegen werden ſie gefällt durch das gelbe Cyaneiſenkalium, durch die ſchwefelwaſſerſtoffſauren Alkalien und ſelbſt durch Schwefelwaſſerſtoff.

Das Doppelſalz von weinſteinſaurem Eiſenoxydul und Oxyd iſt bräunlich gelb. Es iſt etwas mehr auflöslich, als das einfachweinſteinſaure Eiſenoxydul.

Weinſteinſaures Zinnoxydul. Das Neutralſalz iſt wenig auflöslich und kryſtalliſirt in kleinen Nadeln. Durch etwas Säureüberſchuß oder durch Zugabe von etwas weinſteinſaurem Kali wird die Auflöslichkeit ſehr geſteigert.

Weinſteinſaures Zink. Es iſt unlöslich, denn die Weinſteinſäure fällt die meiſten Salzauflöſungen dieſes Metalls. Es bildet mit weinſteinſaurem Kali ein leichtlösliches Salz, welches gleich den Doppelſalzen von weinſteinſaurem Kali und Eiſen, Zinn ꝛc. nicht durch Kali, Natron oder kohlenſaure Alkalien getrübt wird. Die ſchwefelwaſſerſtoffſauren Alkalien dagegen fällen alles Zink daraus.

Weinſteinſaures Antimon. Es kryſtalliſirt in vierſeitigen Säulen, welche ſich leicht in Waſſer auflöſen und deliquesciren.

Weinſteinſaures Antimonoxyd und Kali. Der gewöhnliche Brechweinſtein iſt ein Doppeltartrat von Antimonoxyd und Kali, welches beſteht aus:

2 At. Weinſteinſäure	1661,4	oder	37,87
1 At. Kali . . .	587,9		13,40
1 At. Antimonoxyd	1912,9		43,60
4 At. Waſſer . . .	225,0		5,13
	4387,2		100,0

Der Brechweinſtein kryſtalliſirt in durchſichtigen Oktaedern, welche nach und nach undurchſichtig werden und verwittern. Sein Geſchmack iſt ſchrumpfend und eckelhaft. Ein Theil dieſes Salzes erfordert zur Auflöſung 14 Th. kaltes und 1,88 Th. kochendes Waſſer. Die Auflöſung deſſelben wird durch Schwefelſäure, Salpeterſäure und Salzſäure getrübt; Kali und Natron fällen aber dieſes Salz nicht. Baryt-, Kalk- und Strontianwaſſer fällen zugleich Antimonoxyd und ein Tartrat. Die Baryt-, Kalk- und Silberſalze erzeugen, vermöge doppelter Wahlverwandtſchaft ein Doppelſalz, in welchem das Kali des Brechweinſteins durch die Baſis des angewendeten Salzes erſetzt iſt. Die Auflöſungen der ſchwefelwaſſerſtoffſauren Alkalien fällen den Brechweinſtein, ſo wie andere Antimonoxydſalze orangefärbig, indem Goldſchwefel gebildet wird. Die Galläpfelinfuſion bildet damit einen blaßgelblich braunen Niederſchlag. Durch Kalcination liefert der Brechweinſtein eine pyrophoriſche Legirung von Antimon und Kalium.

Es iſt dieſes Salz ein kräftig wirkendes und ſehr häufig gebrauchtes Arzneimittel; man giebt es in Doſen von 2 bis 3 Gran und oft noch weniger davon, als Brechmittel. In

Gaben von 20 bis 30 Gran täglich, erregt es nicht mehr, wie in kleinern Doſen, Erbrechen, ſondern wirkt ſtark ſchweißtreibend. Auf der Haut eingerieben, entzündet es dieſelbe und erzeugt Puſteln. Mit dem zehenfachen Gewichte Fett gemengt iſt es die Spießglanzſalbe, welche gegen gewiſſe Krankheiten z. B. gegen die Lungenſucht gebraucht wird, um die Säfte von dem leidenden Organe abzuleiten.

Man bereitet den Brechweinſtein, indem man den gereinigten Weinſtein entweder mit Antimonoxyd oder mit dem baſiſchen Sulphat deſſelben ſättigt; gewöhnlich wendet man hierzu nur das Spießglanzglas an, allein die oft variirende Zuſammenſetzung deſſelben macht dieſe Methode etwas unſicher. Man läßt das pulveriſirte Spießglanzglas eine halbe Stunde lang mit 1½ Th. gereinigtem Weinſtein und 12 Theilen Waſſer kochen, indem man die Flüſſigkeit beſtändig umrührt. Das meiſte Schwefelantimon ſetzt ſich in kaſtanienbraunen Flocken, als Mineralkermes zu Boden; eine kleine Quantität dieſes Sulphurides wird auch durch die Einwirkung der Weinſteinſäure zerſetzt, wobei ſich etwas Schwefelwaſſerſtoff nebſt Antimonoxyd bildet; erſteres geht fort, und das letztere wird aufgelöſt. Man läßt nun die Flüſſigkeit erkalten, indem man den Keſſel zudeckt. Hierauf ſammelt man die Kryſtalle von Brechweinſtein, die ſich gebildet haben, und gießt die Flüſſigkeit ab, die man nun zur Trockne abdampft, um die aufgelöſte Kieſelerde unlöslich machen, welche die Kryſtalliſation hindert. Der Rückſtand wird wieder in warmem Waſſer aufgelöſt. Die filtrirte und dann konzentrirte Auflöſung liefert neue Kryſtalle, und auch die Mutterlaugen werden wiederholt zum Kryſtalliſiren gebracht. Man vereinigt diejenigen Kryſtalle, welche gleich gefärbt ſind, um ſie mit einander zu reinigen. Zuerſt werden ſie mit der Mutterlauge und dann mit reinem Waſſer gewaſchen. Die gefärbten müſſen wieder aufgelöſt, und die Auflöſung nöthigenfalls mit Eiweiß geklärt werden. Zuweilen ſetzen ſich auf den Brechweinſteinkryſtallen ſeidenglänzende Büſchel von weinſteinſaurem Kalk ab, welche man mit einer feuchten Bürſte wegſchafft. Die Mutterlauge vom Brechweinſtein enthält ein an Antimonoxyd reicheres Doppeltartrat, welches nicht kryſtalliſirt.

Die Bereitung des Brechweinſteins mittelſt baſiſchem Antimonchlorid geſchieht auf folgende Weiſe. Man nimmt 1250 Grammen Schwefelantimon, 6900 Gram. Salzſäure zu 22° und 80 Gram. Salpeterſäure. Nachdem man das Sulphurid in einem Kolben gebracht, der doppelt ſo viel faßt, als das Volum der Subſtanzen, welche er aufnehmen ſoll, ſo gießt man ein oder zwei Kilogramme von dem Säuregemenge darauf, bis das Schwefelantimon an allen Punkten befeuchtet iſt; man giebt hierauf den Reſt der Säuren *hinzu* und ſtellt den Kolben in ein Sandbad, wo man ihn zum Sieden erhitzt und ſo lange darin erhält, bis die ſich entbindenden Gaſe das mit eſſigſaurem Blei angefeuchtete Papier nicht mehr ſchwärzen.

Man läßt dann die Flüſſigkeit erkalten und ruhig abſetzen bis ſie ganz klar erſcheint. Hierauf dekantirt man und wäſcht den gelblich grauen Niederſchlag mit etwas Salzſäure aus, um alles aufgelöſte Antimon wegzuſchaffen. Die Flüſſigkeiten werden dann vereinigt.

Eine beträchtliche Entbindung von Schwefelwaſſerſtoff findet ſtatt, wenn die Säuren auf das Schwefelantimon gegoſſen werden, weshalb man ſich gegen ſeine ſchädliche Wirkung durch Verbrennen deſſelben zu verwahren ſuchen muß.

Die dekantirte Flüſſigkeit wird nun zur Darſtellung des Algarothpulvers oder des Antimonoxydchlorides verwendet. Man gießt es in eine große Menge Waſſers und rührt es gehörig um; hierauf wird der Niederſchlag gut ausgeſüßt, bis das ablaufende Waſſer das Lackmus nicht mehr röthet, und dann auf Leinentuch gebracht, wo er abtropfen kann; zuletzt trocknet man denſelben bei gelinder Wärme. Von der oben angegebenen Menge Schwefelantimon und Säure erhält man 1025 Gram. trocknes Pulver und dieſes wendet man nun zur Bereitung des Brechweinſteins an, indem man auf 100 Th. deſſelben 145 gereinigten Weinſtein nimmt.

Man läßt 10 Kilogr. reines Waſſer in einem eiſernen Topfe kochen, und giebt dann die zuvor innig mit einander gemengten Pulver unter beſtändigem Umrühren in die kochende

Flüſſigkeit und dampft nun dieſe raſch ab, bis ſie 31° auf dem Aräometer zeigt. Hierauf filtrirt man und läßt die Salzlöſung an einem ruhigen Ort kryſtalliſiren. Der Brechweinſtein ſcheidet ſich bald ab, und ſchon den folgenden Tag iſt die Kryſtalliſation vollendet. Man dekantirt die Mutterlauge und trocknet die Salzkryſtalle.

Um die Mutterlauge wieder anzuwenden, ſättigt man die darin vorhandene überſchüſſige Säure, filtrirt und giebt dieſe Flüſſigkeit zu derjenigen, welche man durch Auswaſchen des zum vorigen Filtriren gebrauchten Papiers erhalten hat. Die vereinigte Flüſſigkeit wird nun bis auf 32° konzentrirt und zur Kryſtalliſation hingeſtellt. Man erhält ein neues Quantum Brechweinſtein, und dampft nun die rückſtändige Mutterlauge zum letzten Mal ein und zwar wieder bis auf 32°. Die beiden letztern Produkte werden umkryſtalliſirt, weil ſie durch etwas Eiſenoxyd gefärbt ſind.

Nachdem die dritte Kryſtalliſation vorgenommen worden, behandelt man die Mutterlauge nicht weiter, denn der daraus ſich abſetzende Brechweinſtein würde nur mit andern Salzen verunreinigt ſeyn.

Weinſteinſaures Kupferoxyd. Es bildet dunkelbläulich grüne Kryſtalle; gerade ſo verhält ſich auch das Doppelſalz von weinſteinſaurem Kali-Kupfer. Man wendet dieſes Salz als Malerfarbe an, und bereitet es gewöhnlich, indem man 2 Th. Grünſpan und 1 Theil gereinigten Weinſtein mit Waſſer erhitzt.

Weinſteinſaures Blei. Es fällt als kryſtalliniſches, im Waſſer unlösliches waſſerfreies Pulver nieder, wenn man ein auflösliches Bleiſalz mit Weinſteinſäure oder weinſteinſaurem Kali zuſammenbringt. Es beſteht aus:

1 At. Weinſteinſäure .	830,72	oder	37,51
1 At. Bleioxyd . .	1394,60		26,49
	2225,32		100,00

Traubenſäure.

Synon. Paraweinſteinſäure. Vogheſenſäure. Lat. Acidum racemicum. Franz. Acide racemique s. paratartrique.

John, Handwörterbuch d. Chem. IV, 125. Gay-Luſſac, Schw. J. XLVIII, 381. Walchner, Schw. J. XLIX, 238. und in Gmelin Handb. d. theoret. Chemie, 3te Aufl. II, 53. Berzelius Pogg. Ann. XIX, 319. Geiger, Magaz. f. d. Pharm. XX, 349. Pelouze, Pogg. Ann. XXVI, 343.

3101. Die Traubenſäure wurde zuerſt von Käſtner in Thann (Vogeſen) und zwar im Weinſtein entdeckt. Man nannte ſie Traubenſäure wegen ihres Vorkommens in manchen Trauben, und Paraweinſteinſäure, weil ſie mit der Weinſteinſäure iſomeriſch iſt. Dieſe Säure iſt ebenſo zuſammengeſetzt und hat dieſelbe Sättigungscapacität, wie die Weinſteinſäure, unterſcheidet ſich aber von dieſer wiederum dadurch, daß ſie im kryſtalliſirten Zuſtand zweimal ſo viel Waſſer als dieſe enthält. Sie verliert davon beim Austrocknen die Hälfte und enthält dann dieſelbe Waſſermenge wie die vorige. Kryſtalliſirt beſteht ſie aus:

1 At. waſſerfreier Traubenſäure	830,72	oder;	78,70
2 At. Waſſer	224,96		21,30
1 At. kryſtalliſ. Traubenſäure	1055,68		100,00

Die Traubenſäure kryſtalliſirt leichter, als die Weinſteinſäure, und die Kryſtalle ſind waſſerhelle, ſchiefe, rhomboidiſche Säulen. Mäßig erwärmt, verwandeln ſie ſich in ein weißes Pulver, indem ſie Waſſer verlieren. Nach Walchner löſt ſich 1 Th. davon in 5⅔ Th. Waſſer von 15°C auf. Der Alkohol löſt weniger davon auf. Sie ſchmeckt ſtark ſauer, und iſt ganz geruchlos. In der Hitze ſchmilzt ſie leicht und liefert bei trockner Deſtillation eine dicke ſehr ſaure Flüſſigkeit, welche Eſſigſäure und Brenzweinſteinſäure enthält nebſt einer ſehr kleinen Menge brenzlichen Oels.

In der Hitze wird die Traubenſäure durch Kali in Sauerkleeſäure und Eſſigſäure verwandelt, und zwar in einem ſolchen Verhältniß, daß die erſtern doppelt ſo viel Baſis ſättigt, als die letztere. Sie reagirt auf Kaliſalze ganz ähnlich wie die Weinſteinſäure und bildet wie ſie Niederſchläge in Baryt- Strontian- und Kalkwaſſer. Während aber die Weinſteinſäure dieſe letztere Baſis den ſtarken Säuren nicht zu entziehen vermag, trübt die Traubenſäure nach einiger

Zeit eine geſättigte Gypslöſung, ſo wie eine nicht allzu konzentrirte Auflöſung von Chlorcalcium.

Das traubenſaure Kali exiſtirt in einigen Traubenarten, und ſetzt ſich mit dem Weinſtein aus den daraus bereiteten Weinen ab. Wird der Weinſtein nun auf Weinſteinſäure benutzt und wie gewöhnlich behandelt, ſo bleibt die Traubenſäure, als ein in verdünnter Schwefelſäure ſehr wenig lösliches Kalkſalz im Rückſtand. Um die Säure daraus abzuſcheiden, muß man dieſen mit kohlenſaurem Natron kochen, wodurch kohlenſaurer Kalk und auflösliches traubenſaures Natron gebildet wird. Man gießt nun zur Auflöſung des Letztern, welche auch Glauberſalz enthält, nach und nach eſſigſaures Blei, um die Schwefelſäure zu fällen. Das traubenſaure Blei, welches erſt ſpäter niederfällt, wird in Waſſer zerrührt, und mit Schwefelwaſſerſtoff behandelt, wodurch die Säure frei wird.

Die Traubenſäure läßt ſich auch auf andere Weiſe aus dem Weinſtein ſcheiden. Man ſättigt durch kohlenſaures Natron, läßt das weinſteinſaure Doppelſalz von Kali und Natron kryſtalliſiren und erhält nun das traubenſaure Doppelſalz in der Mutterlauge. Dieſe wird dann durch Thierkohle entfärbt. Bringt man nun eſſigſaures Blei damit zuſammen, wodurch traubenſaures Blei entſteht, und zerſetzt dann dieſes wiederum durch Schwefelwaſſerſtoff, ſo erhält man freie Traubenſäure mit Weinſteinſäure gemengt, und aus dieſer Auflöſung kryſtalliſirt die Traubenſäure zuerſt und zwar ganz allein, ſo lange die Mutterlauge nicht bis zur Syrupsdicke konzentrirt wird.

3102. **Traubenſaure Salze oder Racemate** (Racémates). Obſchon die traubenſauren Salze den weinſteinſauren ſehr ähnlich ſind, ſo unterſcheiden ſich beide doch durch einige Eigenſchaften weſentlich. Die Racemate ſchmecken faſt ganz wie die ihnen entſprechenden Tartrate. Sie erleiden im Feuer dieſelbe Veränderung, ſcheinen bei den verſchiedenen Graden ihrer Sättigung denſelben Geſetzen unterworfen zu ſeyn, und enthalten auch Waſſer in denſelben Verhältniſſen. Von den Tartraten unterſcheiden ſich jedoch die traubenſauren Salze durch ihre geringere Löslichkeit. Die

einzigen ſehr leicht löslichen Racemate ſind die des Kali's Natrons und Ammoniaks und vielleicht auch das Lithionſalz und die der ſehr ſchwachen Baſen, wie z. B. des Eiſen- und Zinnoxydes ꝛc.

Traubenſaures Kali. Das Neutralſalz iſt im Waſſer ſehr löslich und liefert keine deutlichen Kryſtalle. Das ſaure Salz, welches in den Trauben vorkommt, kryſtalliſirt in kleinen nadelförmigen Prismen, welche mit dem kryſtalliſirten ſauren Kalitartrat iſomeriſch und im Waſſer etwas weniger löslich ſind.

Das traubenſaure Ammoniak iſt gleich dem Kaliſalz mit Säureüberſchuß minder löslich als das Neutralſalz.

Traubenſaurer Baryt. Er iſt im geſättigten Zuſtande wenig löslich, löſt ſich aber in einem Säureüberſchuß auf.

Traubenſaurer Strontian. Im Waſſer iſt er kaum löslich, und eben ſo wird die Auflöslichkeit dieſes Salzes durch einen Säureüberſchuß vermehrt.

Traubenſaurer Kalk. Er fällt in weißen Flocken nieder, und iſt eben ſo wie das Kalktartrat zuſammengeſetzt. Konzentrirte Salzſäure löſt ihn in der Wärme auf und ſetzt daraus beim Erkalten Kryſtalle von Traubenſäure ab. Der traubenſaure Kalk iſt nicht merklich auflöslich und übertrifft darin bei Weitem noch den weinſteinſauren Kalk. Das neutrale traubenſaure Kali bringt in der wäßrigen Auflöſung des Kalktartrates einen Niederſchlag hervor. Mit Salzſäure angeſäuertes Waſſer löſt den traubenſauren Kalk leicht auf, und ſättigt man die Flüſſigkeit mit Ammoniak, ſo fällt ſogleich oder nach wenigen Augenblicken das Kalkſalz als feines Pulver daraus nieder.

Unter gleichen Umſtänden ſetzt ſich das Kalktartrat erſt nach mehrern Stunden in kleinen glänzenden Kryſtallen ab.

Traubenſaures Antimonoxyd-Kali. Man erhält zweierlei Salze, welche den beiden Tartraten derſelben Baſen zu entſprechen ſcheinen.

Traubenſaures Kupfer. Die Traubenſäure verbindet ſich mit dem Kupferoxydul und bildet damit ein auflösliches, in farbloſen Rhomboedern kryſtalliſirbares Salz,

welches an der Luft ſich leicht in ein baſiſches Oxydſalz verwandelt.

Das traubenſaure Kupferoxyd iſt im Waſſer unlöslich. Da nun das entſprechende Tartrat ſich darin auflöſt, ſo könnte man die Traubenſäure leicht von der Weinſteinſäure ſcheiden, wenn man die erſtere als Kupferracemat fällte; der Niederſchlag könnte dann eben ſo wie das Bleiracemat durch Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt werden.

Traubenſaures Blei. Es fällt waſſerfrei nieder. Im Waſſer löſt es ſich nur äußerſt wenig auf, und zwar im warmen noch etwas mehr als im kalten. Die in der Wärme geſättigte Auflöſung ſetzt beim Erkalten kleine glänzende Körner ab, welche im Feuer dekrepitiren. Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt dieſes Salz leicht.

Traubenſaures Silber. Es enthält eben ſo viel Waſſer als die getrocknete Säure. Dem Lichte ausgeſetzt, ſchwärzt es ſich; mit dem traubenſauren Kali bildet es ein Doppelſalz, und in Ammoniak löſt es ſich gleich dem Silbertartrat auf.

Brenzweinſteinſäure.

Synon. Brenzliche Weinſteinſäure, Pyroweinſteinſäure. Lat. Acidum Pyrotartaricum. Franz. Acide pyrotartrique.

V. Roſe, Gehlen Journ. f. Ch. u. Ph. III, 598. Fourcroy und Vauquelin, Scherer J. V, 278. Goebel, N. Journ. der Pharm. X, 1, 26.

3013. Die Deſtillation der Weinſteinſäure, welche dieſe Säure liefert, giebt auch ganz ähnliche liquide Produkte wie diejenigen ſind, welche die Zitronenſäure unter gleichen Umſtänden bildet; es ſind dieſelben nur noch etwas mehr gefärbt, enthalten mehr Eſſigſäure und hinterlaſſen einen reichlicheren Kohlenrückſtand. Man filtrirt ſie durch angefeuchtetes Papier und ſättigt ſie dann durch kohlenſaures Kali; das erhaltene Salz wird zur Trockne abgedampft, und mit Schwefelſäure bei gelinder Wärme deſtillirt. Zuerſt geht eine brenzliche Flüſſigkeit über, welche die Eſſigſäure ent-

hält, die die Brenzweinſteinſäure begleitet, und dieſe ſublimirt ſodann in den Retortenhals in Form ganz weißer Nadeln.

Die Brenzweinſteinſäure ſchmeckt ſehr ſauer; ſie iſt im Waſſer, beſonders unter Erwärmung leicht löslich und die warm geſättigte Auflöſung kryſtalliſirt wieder beim Erkalten. Sie ſchmilzt in höherer Temperatur und ſublimirt dann ohne Rückſtand, wenn ſie rein war. Sie enthält:

10 At. Kohlenſtoff	382,60	oder	53,13
6 At. Waſſerſtoff	37,50		5,20
3 At. Sauerſtoff	300,00		41,67
	720,10		100,00

Brenzweinſteinſaure Salze oder Pyrotartrate (Pyrotartrates). Das Kali-, Natron- und Ammoniakſalz ſind löslich im Waſſer. Das Kalipyrotartrat iſt zerfließlich und auch im Weingeiſt löslich. Es kryſtalliſirt in Blättern gleich dem Kaliacetat. Das Natronſalz iſt ebenfalls zerfließlich.

Die Pyrotartrate von Kupfer, Blei, Queckſilberoxydul und Silber ſind entweder ſchwer löslich oder ganz unauflöslich. Das Bleiſalz entſteht nach einiger Zeit, wenn man Auflöſungen von brenzweinſteinſauren und eſſigſaurem Blei miſcht; es kryſtalliſirt in kleinen Nadeln. In heißem Waſſer löſt es ſich etwas auf. Das ſalpeterſaure Queckſilber wird nicht durch Brenzweinſteinſäure getrübt, wohl aber durch deren Salze.

Säure, durch Deſtillation des Weinſteins erzeugt. Sie unterſcheidet ſich nach Val. Roſe nur wenig von der vorigen. Sie kryſtalliſirt; wird ihre Auflöſung mit Chlorcalcium oder Gypsauflöſung vermiſcht, ſo ſetzt ſich nach einiger Zeit ein kryſtalliniſcher Niederſchlag ab; eſſigſaures Blei wird ſogleich durch ſie gefällt; ſie ſchlägt ferner die Auflöſung des ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls und Oxydes nieder, trübt aber die Auflöſung des Silberacetates nicht.

Zitronenſäure.

Synon. Lat. Acidum citricum. **Franz.** Acide citrique.

Scheele, de succo citri. opusc. II, 181. Retzius, Crell n. Entd. III, 193. Hermbſtädt, deſſen phyſ. chem. Verſ. I, 207. Dizé, Scherer J. II, 707. Vauquelin, ebendaſ. II, 712. Prouſt, ebend. VIII, 613. Richter, deſſen n. Gegenſt. I, 59. et VI, 63. Berzelius, Gilb. Ann. XL, 248. u. Schweigg. J. LXII, 363. 373. Beral, pharm. Centr. Bl. II, 795. Gruner, Trommsd. n. J. XXIV, 2, 88. Günther, Buchn. Rep. XLI, 90. Liebig, Ann. de Ph. et de Ch. LII, 430 und 454.

3104. Die Zitronenſäure findet ſich in vielen Pflanzenſäften theils frei, theils gebunden an etwas Kalk. Scheele entdeckte ſie in den Zitronen und Pomeranzen, und ſpäter fand man ſie auch in den Johannisbeeren, Stachelbeeren, Himbeeren, Heidelbeeren ꝛc. Sie wird häufig von Apfelſäure begleitet.

Die kryſtalliſirte Zitronenſäure enthält eine beſtimmte Menge Waſſer, von dem ſie beim Trocknen einen Theil verliert; den übrigen Antheil aber giebt ſie erſt ab, wenn man ſie mit Baſen verbindet. Dieſer Waſſergehalt bietet ganz beſondere Anomalien dar. Sie iſt in dieſen verſchiedenen Zuſtänden folgendermaſſen zuſammengeſetzt:

8 At. Kohlenſtoff	. 306,08	oder	41,86
4 At. Waſſerſtoff	. 25,00		3,42
4 At. Sauerſtoff	. 400,00		54,72
1 At. waſſerfr. Säure	. 731,08		100,00

Bereitet man eine bei 100° geſättigte Auflöſung von Zitronenſäure, ſo ſetzt dieſe beim Erkalten Kryſtalle ab, welche zwei Atome Waſſer enthalten, und dann alſo zuſammengeſetzt ſind:

8 At. Kohlenſtoff . . .	306,08	oder	36,28
6 At. Waſſerſtoff . . .	37,50		3,45
5 At. Sauerſtoff . . .	500,00		59,27
	843,58		100,00.

Dieſe Kryſtalle ſchmelzen in einer Hitze von etwas über 100° zu einer klaren Flüſſigkeit, verlieren aber nichts an Gewicht und erſtarren beim Erkalten zu einer harten und durchſichtigen Maſſe. Wird die Mutterlauge, aus der ſie kryſtalliſirt ſind, der freiwilligen Verdunſtung überlaſſen, ſo liefert dieſelbe gänzlich von den vorigen verſchiedene Kryſtalle, welche denjenigen ähnlich ſind, die im Handel vorkommen. Dieſe

enthalten $\frac{8}{3}$ Atome Waſſer, und ihre Zuſammenſetzung iſt folgende:

8 At. Kohlenſtoff	. 306,08	oder	34,75
6,66 At. Waſſerſtoff	. 41,66		4,72
5,33 At. Sauerſtoff	. 533.33		60,33
1 At. käufliche Zitronenſäure	881,07		99,80

Erhitzt man dieſe Säure, ſo verliert ſie die Hälfte ihres Waſſers und beſteht dann aus:

8 At. Kohlenſtoff .	. 306,08	oder	38,00
5,33 At. Waſſerſtoff .	. 33,33		4,13
4,66 At. Sauerſtoff	. 466,66		57,87
1 At. getrocknete käufl. Zitronenſ.	806,07		100,00

Dieſe Thatſachen bieten mehrere bemerkenswerthe Punkte dar. Man hat hier zwei Säuren, deren Waſſergehalt durch Bruchtheile von Atomen ausgedrückt werden muß, was ohne Beiſpiel iſt. Ferner enthält eine dieſer Säuren mehr Waſſer als die ausgetrocknete Säure, verliert aber doch nichts mehr davon bei der Temperatur, welche zum Trocknen der andern hinreichend iſt. Dieſes auffallende Verhalten nebſt einigen andern, nicht minder merkwürdigen Eigenſchaften, von denen weiter unten noch Erwähnung geſchehen ſoll, wurden von Berzelius beobachtet; ſie begründen einige Vermuthungen, welche wir am Schluſſe dieſes Artikels näher berühren wollen.

Die Zitronenſäure kryſtalliſirt in ſchiefen, vierſeitigen Säulen, mit zwei Endflächen, welche auf den ſpitzen Winkeln aufſitzen. An der Luft verändern ſich dieſe Kryſtalle nicht, löſen ſich in drei Viertel ihres Gewichtes kaltem Waſſer auf, bedürfen aber zur Auflöſung nur halb ſo viel kochendes Waſſer. Dieſe Säure ſchmeckt ſehr ſauer und mit Waſſer verdünnt, ſehr angenehm. Im Weingeiſt iſt ſie viel weniger löslich als im Waſſer. Durch die Einwirkung des Feuers erleidet ſie eine Zerſetzung, und liefert eine eigenthümliche Säure, die Brenzzitronenſäure, eine dem Holzgeiſt ähnliche geiſtige Flüſſigkeit, eine ölige Subſtanz, welche bei längerem Kontakte mit dem Waſſer ſich in die beiden vorigen Stoffe umwandelt, dann Waſſer, Eſſigſäure, Kohlenſäure, Kohlenwaſſerſtoff und einen kohligen Rückſtand. An freier Luft erhitzt, ſtößt ſie einen ſcharfen Geruch aus.

Die Zitronenſäure verkohlt und liefert ſchweflichte Säure, Kohlenſäure, Kohlenoxyd und Eſſigſäure, wenn ſie mit Schwefelſäure behandelt wird. Die Salpeterſäure greift ſie nicht an, wenn man davon nur kleine Mengen anwendet; ein Ueberſchuß aber verwandelt ſie langſam in Sauerkleeſäure, wenn ſie damit gekocht wird.

Eine Auflöſung von Zitronenſäure im Waſſer trübt Kalkwaſſer nicht, giebt aber mit Barytwaſſer einen Niederſchlag. Mit Aetzkali erhitzt, verwandelt ſich die getrocknete Zitronenſäure in Eſſigſäure und Oxalſäure, die mit dem Kali ſich verbinden.

Man bereitet die Zitronenſäure aus dem Zitronenſafte. Sie eignen ſich am beſten zu dieſem Zwecke, wenn ſie zu faulen beginnen. Der Zitronenſaft enthält viel Schleim, der ihn trübt. Man kann dieſen großentheils fortſchaffen, indem man den Saft ruhig ſtehen läßt, bis er anfängt in Gährung überzugehen. Es ſetzt ſich dann der Schleim zu Boden, und die Flüſſigkeit klärt ſich; man dekantirt hierauf und filtrirt den Rückſtand. Man bringt den Saft in einen Bottich aus weichem Holze und ſetzt Kreide in kleinen Portionen zu, indem man dabei beſtändig umrührt, bis das Aufbrauſen aufhört. Von der Kreide hat man ungefähr $\frac{1}{8}$ vom Gewichte des Saftes hierzu nöthig. Die Sättigung vollendet man mit Aetzkalk, weil die letzten Antheile der Säure nur ſchwierig auf den kohlenſauren Kalk reagiren. Hat man die Maſſe eine Zeit lang ruhig ſtehen laſſen, ſo zieht man die Flüſſigkeit mittelſt eines Hebers vom Niederſchlag ab. Der Rückſtand wird mit warmem Waſſer übergoſſen und ſtark umgerührt. Man wiederholt das Auswaſchen ſo lange bis das Waſſer ganz ungefärbt und klar abläuft. Letzteres muß genau beachtet werden, denn es iſt äußerſt wichtig, weil es einen weſentlichen Einfluß auf die Kryſtalliſation und die Reinheit der zu bereitenden Säure hat. Der wohl ausgewaſchene und abgetropfte zitronenſaure Kalk wird mit Schwefelſäure, welche zuvor mit der ſechsfachen Menge Waſſers verdünnt worden iſt, eingerührt. Man nimmt ungefähr ſo viel konzentrirte Schwefelſäure, als man Kreide angewendet hat. Man thut wohl, die friſch mit Waſſer gemiſchte Säure ſogleich

auf das Kalkcitrat zu gießen, damit die durch jene Miſchung entſtandene Wärme, die Reaction begünſtige, dabei muß man beſtändig umrühren, weil ohne dieſe Vorſichtsmaaßregel der zitronenſaure Kalk zu einer feſten Maſſe erſtarren würde, welche die Säure nicht durchdringen kann. Sollte dieſer Uebelſtand ſich ereignen, ſo muß man mit dem Zugießen der Säure anhalten, und die Maſſe im Waſſer ſorgfältig zerrühren. Operirt man mit kleinen Mengen, ſo nimmt man lieber Schwefelſäure, welche mit der zehenfachen Menge Waſſers verdünnt worden, und läßt dann die Säure auf das Kalkſalz einige Stunden lang einwirken, indem man von Zeit zu Zeit umrührt. Wendet man ſchon alten Zitronenſaft an, ſo kann er Eſſigſäure enthalten. Man würde ſonach irren, wenn man die erforderliche Menge Schwefelſäure nach der zur Sättigung nöthigen Kreidemenge berechnen wollte. Man nimmt dann eine beſtimmte Menge des Niederſchlages, ſucht durch Kalziniren die darin befindliche Kalkmenge zu beſtimmen, und hieraus wieder die zur Ausſcheidung der Zitronenſäure erforderliche Säuremenge zu finden. Hat man ein Quantum Schwefelſäure angewendet, welches faſt der Menge des Kalkſalzes entſpricht, ſo beurtheilt man den Gang der Operation, wenn man die Flüſſigkeit durch ein Barytſalz oder durch Salpeterſäure prüft. Der unlösliche Rückſtand wird ſehr gering ſeyn, wenn aller zitronenſaure Kalk zerſetzt worden iſt. Befürchtet man, daß die Reaction, in der Kälte zu ſchwierig vor ſich gehen würde, ſo braucht man nur das Gemenge etwas in einem Bleikeſſel zu erhitzen.

Da die Anweſenheit von zitronenſaurem Kalk der Kryſtalliſation ſchadet, und die Schwefelſäure ſie dagegen begünſtigt, ſo wendet man ſtets von letzterer einen ſchwachen Ueberſchuß an, und ſchafft dieſen nachher wieder durch wiederholtes Umkryſtalliſiren weg.

Nachdem ſich der Gyps abgeſetzt hat, ſcheidet man durch dekantiren und filtriren. Man wäſcht ihn wiederholt kalt, um ſo wenig als möglich davon aufzulöſen. Hierauf dampft man in bleiernen Keſſeln oder in Schüſſeln von Steinzeug ab, welche man durch Dampf heitzt. Die Operation kann ſo lange ziemlich beſchleunigt werden, bis die Auflöſung auf

z reduzirt iſt; hat ſie aber dieſen Punkt erreicht, ſo kann ſie ſich bei zu ſtarker Hitze ſehr leicht verkohlen. Die Erhitzung im Marienbad iſt dann ſehr zweckmäßig. Bald zeigen ſich kryſtalliniſche Maſſen auf der Oberfläche; iſt dieſe mit einer feſten Kruſte gänzlich bedeckt, ſo hört man auf zu feuern, und läßt die Maſſe erkalten.

Nach drei oder vier Tagen ſammelt man die Kryſtalle und dampft die Mutterlauge aufs Neue ein. Giebt dieſe keine Kryſtalle mehr, ſo behandelt man ſie wie den friſchen Zitronenſaft. Nach Aikin läßt ſich die Kryſtalliſation der Zitronenſäure ſehr beſchleunigen, wenn man etwas Alkohol zuſetzt.

Will man ganz weiße und reine Zitronenſäure haben, ſo löſt man die Kryſtalle vom erſten Anſchuß in der möglichſt geringen Menge Waſſers auf, filtrirt und dampft dann wiederum ab, um neue Kryſtalle zu erhalten. Dieſe Behandlung wird ſelbſt zum zweiten Mal wiederholt, wenn man ein vollkommen reines Produkt darſtellen will.

Tilloy, Apotheker zu Dijon, ſtellte die Zitronenſäure aus den Stachelbeeren auf folgende Weiſe dar. Man zerquetſcht die Beeren, läßt den Saft gähren und deſtillirt den erzeugten Alkohol ab. Der Rückſtand enthält Zitronenſäure und Aepfelſäure. Man ſättigt denſelben durch Kreide und erhält ſo einen Niederſchlag von zitronenſaurem Kalk, woraus man die Säure durch Schwefelſäure abſcheidet und nachher gehörig reinigt. Man erhält auf dieſe Weiſe aus 100 Th. Stachelbeeren, 10 Th. Weingeiſt von 20° B. 1 Theil Zitronenſäure, welche auf 6½ Frank. das Kilogr. zu ſtehen kommt, wenn die 100 Kilogr. Stachelbeeren 5 Frank. koſten.

Die Zitronenſäure kann, wie die Sauerkleeſäure zum Vertilgen der Dinten- und Roſtflecken angewendet werden. Man wendet ſie ferner zur Fällung des Saffloroths oder Carthamins an; auch brauchen ſie die Färber und Kattundrucker in mehrern Fällen, wo ſie nicht wohl durch andere Säuren erſetzt werden kann.

Die Zitronenſäure eignet ſich ferner ganz vorzüglich zur Bereitung der Limonaden. Einige Tropfen einer konzentrirten Auflöſung derſelben reichen für ein Glas Zuckerwaſſer

hin. Man gebraucht ſie auch zur Bereitung des Brauſepulvers, indem man ſie trocknet und mit doppelt kohlenſaurem Natron mengt; giebt man dieſes Gemenge in Zuckerwaſſer, ſo erhält man die ſogenannten brauſenden Limonaden. Die Weinſteinſäure, welche man zuweilen ſtatt der Zitronenſäure zu dieſem Zwecke anwendet, ſchmeckt minder angenehm, und bildet auch mit Natron ein gelindes Abführungsmittel.

3105. **Zitronenſaure Salze** oder **Citrate** (*Citrates*). Die Kenntniß der zitronenſauren Salze *läßt noch* Manches zu wünſchen übrig, denn ihr Studium bietet ſolche Schwierigkeiten dar, daß ihre wahre Miſchung nur ſehr mühſam ausgemittelt werden kann. Wahrſcheinlich ſind diejenigen Citrate die neutralen Salze, in welchen die Säure viermal ſo viel Sauerſtoff enthält, als die Baſis. Uebrigens könnte man auch die neutral nennen, deren Säure ſechsmal mehr Sauerſtoff enthält als die Baſis.

Im Allgemeinen ſind ſie minder löslich als die äpfelſauren Salze.

Zitronenſaures Kali iſt ein zerfließliches Salz.

Zitronenſaures Natron kryſtalliſirt in ſchwach effloreszirenden Prismen, welche in drei Viertel ihres Gewichtes Waſſer ſich auflöſen, und ſchon in einer Wärme ſchmelzen, welche zur Zerſetzung des Salzes noch nicht hinreicht. Nach **Berzelius** hat das zitronenſaure Natron ſehr intereſſante Eigenſchaften. Das kryſtalliſirte Salz verliert bei 100° C, wenn es pulveriſirt worden, 17,5 Proz. Kryſtalliſationswaſſer. Das rückſtändige Salz iſt ſehr einfach zuſammengeſetzt, denn es enthält:

1 At. Zitronenſäure	731,08	59,21
1 At. Natron . . .	390,90	31,68
2 At. Waſſer	112,50	9,11
	1234,48	100,00

Rechnet man die 17,5 Proz. Waſſer wieder hinzu, ſo erhält man ein ſehr ſonderbar zuſammengeſetztes Salz, denn dieſes Waſſerquantum wird durch 4⅔ Atome ausgedrückt.

Erhitzt man ferner das vorige Salz bis auf 200°, ſo verliert es eine neue Menge Waſſers und zwar 12,3 Proz., alſo 3,2 Proz. mehr als es enthält. Dieſes Salz verliert

ſonach 2⅞ Atome Waſſer, obſchon es nur 2 Atome enthält. Uebrigens wird dieſes Sodaſalz, welches kein Citrat mehr ſeyn kann, beim Wiederauflöſen in Waſſer ein zitronenſaures Salz und liefert wieder Zitronenſäure, welche alle bekannten Eigenſchaften derſelben beſitzt. Dieſe Erſcheinungen laſſen ſich an dem nämlichen Salz ganz nach Belieben öfter wieder hervorbringen. Der ſo auffallende Waſſerverluſt läßt ſich nur aus der Verbindung des Waſſerſtoffs und Sauerſtoffs der Säure erklären. Es erſetzt ſich derſelbe wieder, wenn man das Salz mit Waſſer in Berührung bringt; es bildet ſich dann auch die Zitronenſäure wieder, oder es läßt ſich dann wenigſtens die Zitronenſäure in ihrem urſprünglichen Zuſtande wieder aus dem Salze ſcheiden.

Zitronenſaurer Baryt. Das Neutralſalz iſt im Waſſer wenig löslich. Das ſaure Salz dagegen löſt ſich leicht auf und giebt leicht verwitterbare Kryſtalle. Nach Berzelius liefert das ſaure Salz beim Abdampfen nur eine gummiartige Maſſe, welche höchſt ſonderbar zuſammengeſetzt iſt, indem ſie aus einem Atom Baſis, zwei Atomen Waſſer und fünf Viertel Atomen Säure beſteht. Das Neutralſalz iſt viel einfacher zuſammengeſetzt, denn es enthält:

1 At. Zitronenſäure .	731,08	oder	38,22
1 At. Baryt . . .	956,88		50,00
4 At. Waſſer . . .	225,00		11,78
	1912,96		100,00

Man erhält es durch doppelte Wahlverwandtſchaft, allein die Darſtellung eines reinen Salzes iſt ſchwierig.

Zitronenſaurer Kalk. Er iſt im Waſſer ſehr wenig löslich, wird aber durch Zuſatz von Säure leichter löslich. Das Waſſer löſt, wenn es damit digerirt wird, $\frac{1}{500}$ ſeines Gewichtes davon auf und reagirt dann ſchwach alkaliſch auf durch Eſſigſäure geröthetes Lackmuspapier.

Das neutrale Kalkcitrat, welches ſchwierig darzuſtellen iſt, enthält nach Berzelius:

1 At. Zitronenſäure .	731,08	oder	60,93
1 At. Kalk	356,02		29,70
2 At. Waſſer . . .	112,50		9,37
	1199,60		100,00

Es exiſtirt auch ein doppeltzitronenſaurer Kalk, der eine gummiartige Maſſe bildet, welche nach und nach eine kryſtalliniſche Structur annehmen kann. Ausserdem giebt es auch ein baſiſches Kalkcitrat, welches zuſammengeſetzt iſt aus:

3 At. Zitronenſäure .	2193,24	—	60,63
4 At. Kalk	1424,08	—	39,37
	3617,32		100,00

Fourcroy ſchlug vor, die Zitronen in ihrem *Heimathslande*, wo die Natur ſie in ungeheurer Menge liefert, zur Bereitung des zitronenſauren Kalkes anzuwenden, um daraus nachher die Zitronenſäure an ſolchen Orten zu bereiten, wo theils die Gewinnung, der lokalen Verhältniſſe wegen, ſehr erleichtert würde, theils aber auch der techniſche Verbrauch zugleich ſehr bedeutend wäre. Auf dieſen Vorſchlag ward im Jahr 1810 ſchon in Sicilien eine bedeutende Speculation gegründet, die aber zufälliger Urſachen halber faſt ganz mißlang. Hierdurch muß man ſich jedoch nicht abſchrecken laſſen, ſondern unter günſtigen Verhältniſſen dergleichen Unternehmungen wieder ausführen, da ſie mit Sachkenntniß geleitet, unter Beobachtung alle Vorſichtsmaaßregeln, nothwendig gelingen müſſen.

Zitronenſaure Magneſia. Sie iſt als Neutralſalz im Waſſer faſt ganz unlöslich; das ſaure Salz zerfließt dagegen.

Zitronenſaure Thonerde iſt im reinen Waſſer unlöslich, löſt ſich aber im angeſäuerten Waſſer leicht auf.

Zitronenſaures Eiſen. Die Citrate der *beiden* Eiſenoxyde ſind im Waſſer auflöslich; das Oxydulcitrat kryſtalliſirt in kleinen Prismen. Mit Kali bildet es ein leichtlösliches baſiſches Doppelſalz, welches durch einen Ueberſchuß dieſes Alkali's nicht zerſetzt werden kann.

Zitronenſaures Zink. Es ſind kleine glänzende Kryſtalle, die im Waſſer ſich ſchwer auflöſen.

Zitronenſaures Kupfer. Man erhält es, indem man eine Auflöſung von eſſigſaurem Kupfer mit Zitronenſäure mengt und kochen läßt. Nach einiger Zeit bildet ſich ein grüner körniger Niederſchlag, welcher enthält:

3 At. Zitronenſäure	.	2193,24	oder	52,52
4 At. Kupferoxyd	.	1982,80		47,48
		4176,04		100,00

Dieſes Salz enthält auſſerdem noch 8 Atome Waſſer, von welchen es wieder im Waſſerbad 4 Atome verliert, und dann himmelblau wird.

Zitronenſaures Blei. Dieſes Salz iſt im Waſſer unlöslich. Es bildet mit Ammoniak ein baſiſches Doppelſalz, welches auflöslich iſt und zu einer gelben gummiähnlichen Maſſe eintrocknet, welche im Waſſer ſich leicht wieder auflöſt. Berzelius unterſchied in der letzten Zeit vier Varietäten von zitronenſaurem Blei, die wir hier kurz erwähnen wollen.

Das neutrale Bleicitrat iſt ſchwierig iſolirt darzuſtellen, denn durch Auswaſchen zerſetzt es ſich immer ſo, daß die Baſismenge unaufhörlich in dem Produkte wächſt. Will man das Citrat faſt neutral erhalten, ſo muß man zu eſſigſaurem Blei eine Auflöſung von Zitronenſäure in Alkohol gießen und den Niederſchlag mit Weingeiſt ausſüßen. Derſelbe enthält dann:

1 At. Zitronenſäure	.	731,08	34,40
1 At. Bleioxyd	. . .	1394,50	65,60
		2125,58	100,00

Das halbzitronenſaure Blei erhält man, indem man das Neutralſalz mit baſiſch eſſigſaurem Blei digerirt. Es enthält:

1 At. Zitronenſäure	.	731,08	20,76
2 At. Bleioxyd	. . .	2789,00	79,24
		3520,08	100,00

Bringt man das neutrale Citrat mit ganz ſchwachem Aetzammoniak in Berührung, ſo bleibt ein unlöslicher Niederſchlag, welcher beſteht aus:

3 At. Zitronenſäure	.	2193,24	28,22
4 At. Bleioxyd	. . .	5578,00	71,78
		7771,24	100,00

Löſt man endlich das neutrale zitronenſaure Blei in ſehr ſchwacher kochender Salpeterſäure auf, ſo ſetzt ſich aus der

heiß geſättigten Auflöſung beim Erkalten ein ſaures Salz ab, welches beſteht aus:

3 At. Zitronenſäure	2193,24	oder	42,12
2 At. Bleioxyd	— 2789,00		53,56
4 At. Waſſer	— 225,00		4,32
	5207,24		100,00

Zitronenſaures Silber. Dieſes Salz iſt ſehr ſchwer löslich und giebt bei der Deſtillation Eſſigſäure, *welche mit* brenzlichen Produkten gemiſcht iſt.

Es iſt dieß das einzige unlösliche Citrat, welches man faſt ganz neutral darſtellen kann. J. Gay-Luſſac, der es unterſuchte, fand es ſtets zuſammengeſetzt aus:

1 At. Zitronenſäure .	731,08	33,49
1 At. Silberoxyd . .	1450,60	66,51
	2181,68	100,00

Wird es bei der Analyſe erhitzt, ſo verbrennt es, da es ſehr trocken iſt, plötzlich mit einer Art Exploſion.

3106. Ueberſchauen wir nun das Verhalten der Zitronenſäure, in den aufgezählten einzelnen Fällen, ſo führt es zu der ganz beſondern Folgerung, daß es ganz unmöglich iſt, dieſe einzelnen Thatſachen zu begreifen, wenn man nicht die Exiſtenz zweier Arten von Zitronenſäure annimmt, die ſich beſtändig in einander verwandeln.

Die erſte hätte dann die Formel $C^8H^4O^4$ und bildet, indem ſie in der Wärme kryſtalliſirt, ein Hydrat $C^8H^4O^4$, H^2O. Dieſe Säure iſt im Silbercitrat und in den meiſten übrigen zitronenſauren Salzen enthalten.

Die zweite Säure hätte die Formel $C^{12}H^6O^6$ und würde, indem ſie mit vier Atomen Waſſer verbunden iſt, die im Handel vorkommende kryſtalliſirte Zitronenſäure ſeyn, welcher die Formel $C^{12}H^6O^6, H^4O^2$ zukommt. Mit 2 Atomen Waſſer dagegen würde ſie dieſelbe, aber ausgetrocknete Säure ſeyn.

Dieſe Säure iſt es auch, welche ſich unter Einwirkung des Kali's in Sauerkleeſäure und Eſſigſäure verwandeln würde, und zwar nach der Formel:

$C^{12}H^6O^6, H^4O^2 + 2KO = KO, C^4O^3, H^2O + KO, C^8H^6O^5, H^2O.$

Dieſe Säure würde dann endlich noch durch Deſtillation Brenzzitronenſäure geben, gemäß der Formel:

$$C^{12}H^6O^6, H^4O^2 = C^{10}H^4O^3, H^2O + C^2O^2H^4O^2$$

Man erſieht hieraus, daß eben ſo viele Gründe ſowohl für die Annahme der einen, als der andern Formel ſprechen, allein es erklären keine von beiden die aufgezählten Thatſachen auf genügende Weiſe. Wir werden vielleicht bei Betrachtung der Aether auf dieſe Erſcheinungen wieder zurückkommen.

Brenzzitronenſäure (Acide pyrocitrique).

Laſſaigne, Schweigger n. Journ. VI, 428. Duma's Ann. de Ch. et de Ph. LII, 295.

3107. Deſtillirt man Zitronenſäure bei gelinder Hitze, ſo erhält man Waſſer, welches viel Brenzzitronenſäure enthält, ferner etwas geiſtige Flüſſigkeit und ein gelbes Oel, welches den untern Theil des ganzen Produktes bildet. Das Waſſer zerſtört die ölartige Flüſſigkeit, die bald verſchwindet. Man gießt die Auflöſungen von Brenzzitronenſäure zuſammen und ſättigt ſie mit Kreide oder kohlenſaurem Natron. Hierauf reinigt man die Flüſſigkeit mit Thierkohle und zerſetzt ſie durch eſſigſaures Blei; nachdem der Niederſchlag von brenzzitronenſaurem Blei wohl ausgeſüßt worden, ſcheidet man die Säure von Bleioxyd mittelſt Schwefelwaſſerſtoff, und läßt ſie kryſtalliſiren. Sie kryſtalliſirt nur ſchwierig und aus ſehr konzentrirten Auflöſungen. Beim Erkalten erſtarrt ſie zur weißen Maſſe, welche aus feinen, ſich durchkreuzenden Nadeln beſteht. Sie iſt geruchlos, ſchmeckt bitterlich ſauer, und iſt ſchmelzbar. Indem ſie ſich verflüchtigt, zerſetzt ſie ſich zum Theil. Sie löſt ſich in Alkohol und in 3 Theilen Waſſer von 10° auf. Weder Kalk- noch Barytwaſſer wird von ihr getrübt, und mit den meiſten Baſen bildet ſie auflösliche Salze. Mit aufgelöſtem eſſigſaurem Blei und ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd liefert ſie jedoch weiße Niederſchläge. Sie beſteht aus:

10 At. Kohlenſtoff	—	382,60	oder	54,07
4 At. Waſſerſtoff	—	25,00		3,53
3 At. Sauerſtoff	—	300,00		42,40
	—	707,60		100,00

3108. **Brenzzitronenſaure Salze** oder **Pyrocitrate** (Pyrocitrates). In den Neutralſalzen beträgt der Sauerſtoffgehalt der Baſis den dritten Theil des der Säure. Die meiſten derſelben ſind auflöslich.

Aepfelſäure.

Synon. Vogelbeerſäure, Spierſäure. Lat. Acidum malicum, A. sorbicum. Franz. Acide malique, s. sorbique.

Scheele, Opusc. II, 196. — Vauquelin, Crell Ann. 1801, I, 72. — Scherer Journ. V, 291. und Schweigg. J. XXIV, 155. — Bouillon Lagrange und Vogel, Gehlen Journ. f. Ch. u. Ph. III, 615. — Donavan, Ann. de Ch. et de Ph. I, 281. — Braconnot, Schweigg. J. XXIV, 133. — Gay Luſſac ebendaſ. XXI, 216. — Döbereiner, ebendaſ. XXVI, — Vogel, Gilb. Ann. LXI, 230. Houton-Labillardière, Trommsdorff, N. Journ. der Pharm. III, 2, 382. Trommsdorff, ebend. III, 1, 151. u. XX, 2, 1. Fromherz, Schweigg. XLVII, 1. — Liebig, Pogg. Ann. XVIII, 357. Laſſaigne, Fechner Rep. d. org. Ch. I, 16. — Pfaff, Schweigg. J. LXI, 357. Roſe, Erdmann ꝛc. J. f. p. Ch. I, 252.

3109. Die Aepfelſäure wird ſo wie die Weinſteinſäure in vielen Pflanzen erzeugt. Es ſcheint in der vegetabiliſchen Natur ein Uebergang zwiſchen mehrern Säuren ſtatt zu finden, deren Eigenſchaften mit der ihrigen Aehnlichkeit haben. Man findet ſie zuſammen mit Zitronenſäure, Weinſteinſäure, Traubenſäure im Moſt, und zwar in Verhältniſſen, welche nach der Reiſe der Trauben variiren. Die Aepfelſäure wurde von Scheele entdeckt in den ſauren Aepfeln; man fand ſie auch in den Vogelbeeren, und da man ſie daraus ſehr rein abſcheiden konnte, ſo nannte man ſie auch Spierſäure. Sie exiſtirt entweder frei oder geſättigt in faſt allen Obſtarten, vorzüglich in den rothen Früchten und findet ſich auch in andern Pflanzentheilen.

Nach Pelouze ſchmilzt die Aepfelſäure bei 83° und zerſetzt ſich bei 176° in Waſſer und zwei Brenzſäuren, die er Maleal- und Paramalealſäure nennt. Die Malealſäure iſt ein farbloſes Liquidum, welches leicht kryſtalliſirt. Die Paramalealſäure bleibt größtentheils am Boden der Retorte als kryſtalliniſche Maſſe. Operirt man im Oelbad mit 10 Grammen, ſo iſt die Reaction in zwei Stunden vollendet. Bei 200° würde man viel mehr Malealſäure erhalten. Bei 150° dagegen herrſcht die Paramalealſäure vor, allein die Reaction geht dann ſehr langſam.

Dieſes veränderliche Verhalten erklärt ſich leicht, denn unter Einwirkung des Waſſers und der Wärme, verwandelt ſich die Malealſäure in Paramalealſäure. Um alſo die erſte zu erhalten, muß man ſie durch eine raſche Deſtillation dem Einfluſſe derjenigen Urſachen zu entziehen ſuchen, welche ſie in Paramalealſäure verwandeln.

Die Aepfelſäure kryſtalliſirt ſehr ſchwierig und iſt deshalb auch mühſam von den ſie verunreinigenden Subſtanzen zu ſcheiden. Sie zerfließt an der Luft und iſt im Waſſer und Weingeiſt leicht löslich. Sie ſchmeckt ſtark ſauer und gleicht hierin der Zitronen- und Weinſteinſäure.

Kochende Salpeterſäure verwandelt ſie ſchnell in Sauerkleeſäure. Weder durch Kalk- noch Barytwaſſer wird ſie getrübt, und eben ſo wenig durch ſalpeterſaures Blei, Queckſilber oder Silber. Dagegen liefert ſie mit eſſigſaurem Blei einen weißen Niederſchlag, der ſich aber allmählig wieder auflöſt, und nachher in zarte glänzende Kryſtällchen ſich verwandelt. Im kochenden Waſſer wird dieſes Salz weich, löſt ſich nur wenig darin auf, und läßt ſich gleich weichem Harze in Fäden ziehen.

Mit Kali und Natron bildet es zerfließliche in Weingeiſt unlösliche Salze. Mit Magneſia und auch mit Zinkoxyd liefert ſie leicht kryſtalliſirbare Salze.

Erhitzt man ſie mit einem Kaliüberſchuß bis zu 150°, ſo verwandelt ſie ſich in oxalſaures und eſſigſaures Kali; eine ähnliche Umwandlung erleidet ſie durch Salpeterſäure. Iſt die Aepfelſäure nicht von allem Extractivſtoff befreit, ſo

kann ſie den kohlenſauren Kalk nicht gänzlich zerſetzen, es ſey denn, daß ſie in ſolcher Menge vorhanden wäre, um ein ſaures Malat bilden zu können. Iſt ſie aber rein, ſo kann ſie durch Kreide vollkommen geſättigt werden. Die Bildung des Bimalates, welches im Waſſer etwas löslich iſt, findet jedesmal ſtatt, wenn man unreine Aepfelſäure durch Kreide zu ſättigen ſucht, und man bedient ſich dieſes Mittels, die Aepfelſäure von mehrern andern Säuren, wie z. B. von der Zitronenſäure, Weinſteinſäure, Traubenſäure, Oxalſäure zu ſcheiden, welche unter gleichen Umſtänden faſt unlösliche Neutralſalze bilden.

Die Aepfelſäure iſt ſtets waſſerhaltig, wenn ſie nicht mit Baſen verbunden iſt. Nach Liebig iſt ſie genau wie die Zitronenſäure zuſammengeſetzt, man hat demnach für die waſſerfreie Säure die Formel $C^8 H^4 O^4$ und für die waſſerhaltige $C^8 H^4 O^4, H^2 O$. Uebrigens herrſcht über die Formel der Aepfelſäure durchaus keine Ungewißheit, wie dieß bei der Zitronenſäure der Fall iſt.

Man kann die Aepfelſäure auf verſchiedene Weiſe bereiten. Donavan wendete die Vogelbeeren zuerſt an, und erhielt die Säure ganz rein, mittelſt äpfelſaurem Blei, welches im kalten Waſſer faſt ganz unlöslich iſt, ſich aber in kochendem Waſſer merklich auflöſt. Man ſammelt die Vogelbeeren, wenn ſie faſt ganz reif ſind, zerſtößt ſie in einem Mörſer und preßt den Saft aus. Hierauf kocht man den Saft, klärt ihn mit Eiweiß und digerirt ihn mit Bleioxyd oder miſcht ihn mit eſſigſaurem Blei. Der ſich bildende Niederſchlag von äpfelſaurem Blei wird wiederholt mit kaltem Waſſer gewaſchen, und dann mit deſtillirtem Waſſer gekocht; die kochende Flüſſigkeit wird filtrirt und liefert beim Erkalten das Bleiſalz in feinen glänzenden weißen Nadeln. Der beim Kochen mit deſtillirtem Waſſer bleibende Rückſtand wird wiederholt auf gleiche Weiſe behandelt. Die Flüſſigkeiten, aus welcher äpfelſaures Blei heraus kryſtalliſirt iſt, die aber noch mit Bleimalat geſättigt ſind, werden immer bei der nächſten Behandlung ſtatt des reinen Waſſers angewendet. Will man ganz reine Kryſtalle darſtellen, ſo löſt man das einmal kryſtalliſirte Salz wieder in kochendem

Waſſer, und läßt es aufs Neue kryſtalliſiren. Man pulveriſirt es nachher fein, miſcht es mit Waſſer und leitet einen Strom Schwefelwaſſerſtoff durch. Das erzeugte Schwefelblei wird durch Filtriren abgeſchieden und die Auflöſung nachher bis zur Syrupdicke abgedampft. Beim Erkalten liefert ſie unregelmäßige nadelförmige Kryſtalle, welche verworren durch einander anſchießen.

Liebig bereitet ſehr reine Aepfelſäure auf folgende Weiſe. Zu dem mit Knochenſchwarz gekochten und filtrirten Vogelbeerenſaft wird etwas Kali gegoſſen, um doppeltweinſteinſaures Kali zu bilden, wobei aber ein Kaliüberſchuß möglichſt vermieden werden muß. Nachdem die Flüſſigkeit abgedampft worden, wird ſie mit Weingeiſt verdünnt, um das erzeugte Bitartrat zu fällen. Hierauf deſtillirt man dieſelbe, um den Alkohol wieder zu erhalten, und ſetzt die Deſtillation ſo lange fort, bis der Rückſtand Syrupkonſiſtenz angenommen hat. Die Behandlung mit Alkohol wird wiederholt, um den Schleim gänzlich abzuſcheiden. Der von der zweiten Deſtillation erhaltene Rückſtand wird mit vielem Waſſer verdünnt und mit eſſigſaurem Blei verſetzt; man erhält dann äpfelſaures Blei, welches ausgeſüßt und mit Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt wird. Um die Säure gänzlich zu reinigen, konzentrirt man ſie, verdünnt dann mit Alkohol und ſättigt ſie zur Hälfte durch Ammoniak. Das alſo erhaltene doppeltäpfelſaure Salz läßt man kryſtalliſiren und wendet es dann zur Bereitung von Bleimalat an, aus welchem ſich die Säure wieder durch Schwefelwaſſerſtoff abſcheiden läßt.

Ein anderes Verfahren beſteht darin, daß man den Vogelbeerſaft durch kohlenſauren Kalk ſättigt, wodurch man ein lösliches doppeltäpfelſaures Salz erhält; dieſem wird dann, nachdem die Flüſſigkeit filtrirt worden, kohlenſaures Natron zugeſetzt, einige Minuten lang mit etwas Kalkmilch gekocht, wodurch der Farbſtoff abgeſchieden wird, und hierauf eſſigſaures Blei zugegoſſen; das erhaltene Bleiſalz kann dann wieder durch Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt werden. Man könnte auch die an Kalk gebundene Aepfelſäure durch Schwefelſäure zerſetzen, und den ſchwefelſauren Kalk durch Alkohol von der

Säure ſcheiden, allein man erhält ſie auf dieſe Weiſe minder rein.

Der Saft von der Hauswurz (Sempervivum tectorum) eben ſo wie der Vogelbeerſaft behandelt, liefert auch Aepfelſäure.

3111. **Aepfelſaure Salze** (Malates). Die Aepfelſäure enthält viermal mehr Sauerſtoff, als die Oxyde, welche ſie neutraliſiren. Sie bildet außer Neutralſalzen auch ſaure und baſiſche. Faſt alle neutralen Malate ſind im Waſſer löslich, und viele derſelben löſen ſich ſehr leicht darin auf. Die unlöslichen oder ſchwierig löslichen Malate löſen ſich leichter in einem Säureüberſchuß auf; dagegen ſind die im neutralen Zuſtande leicht löslichen Malate minder löslich, wenn ſie ſauer ſind. Die baſiſchen Malate ſind faſt alle unlöslich, oder wenigſtens ſehr ſchwierig löslich. Man kennt übrigens ihr Sättigungsverhältniß noch viel zu wenig. Die ſauren Salze ſcheinen doppelt ſo viel Säure als die neutralen zu enthalten.

Das neutrale äpfelſaure Kali, Natron und Ammoniak ſind ſehr löslich und zerfließen an der Luft; die ſauren äpfelſauren Salze dieſer Baſen aber ſind minder löslich und kryſtalliſiren. Baryt bildet mit der Aepfelſäure leichtlösliche Verbindungen, deren Auflöſungen beim Abdampfen gummiähnliche Maſſen liefern, wenn das Salz neutral iſt, oder Säureüberſchuß hat; das baſiſche Salz dagegen iſt unlöslich. Der neutrale äpfelſaure Strontian iſt wie das entſprechende Barytſalz ſehr löslich, und wird auch in derſelben Form erhalten; das ſaure Salz dieſer Baſis iſt jedoch ſchwerauflöslich. Daſſelbe Verhalten zeigen die entſprechenden Manganoxydulſalze. Das Eiſenoxydſalz bildet ein neutrales kryſtalliſirbares Salz, welches im Waſſer und Weingeiſt auflöslich iſt und deliquescirt; außer dieſem aber auch noch ein gelbes, unlösliches baſiſches Salz. Das äpfelſaure Queckſilberoxyd iſt unkryſtalliſirbar; durch Waſſer wird es in ein ſaures auflösliches und in ein baſiſches Salz zerſetzt, welches letztere einen Niederſchlag bildet.

Werden die Malate erhitzt, ſo blähen ſie ſich auf, zerſetzen ſich und liefern die gewöhnlichen Produkte, welche man

durch trockne Deſtillation der Salze mit vegetabiliſchen Säuren erhält. Am leichteſten laſſen ſich die äpfelſauren Salze erkennen, wenn man äpfelſaures Blei erzeugt und nun prüft, ob das erhaltene Salz die Eigenſchaften beſitzt, welche weiter unten bezeichnet werden.

Aepfelſaures Kali. Zuweilen kommt die Aepfelſäure ſchon in der Natur mit Kali verbunden vor. Das Neutralſalz zieht das Waſſer aus der Luft ſtark an nnd zerfließt. Das ſaure Salz iſt dagegen an der Luft unveränderlich und löſt ſich in Alkohol nicht auf.

Aepfelſaurer Baryt. Es iſt ein neutrales waſſerfreies Salz, welches man erhält, wenn man Aepfelſäure mit kohlenſaurem Baryt behandelt. Die Sättigung iſt ſchwierig und gelingt nur unvollkommen. Dampft man aber die Flüſſigkeit ab, ſo ſetzt ſich das neutrale Salz in weißen, nicht kryſtalliniſchen Kruſten ab, die ſowohl im kalten als im kochenden Waſſer unlöslich ſind. Das ſaure Barytmalat iſt dagegen ſehr leicht löslich.

Aepfelſaurer Kalk. Ein Theil des neutralen Salzes löſt ſich in 147 Th. Waſſer von 12° C und 65 Th. kochenden Waſſers auf. Die warme geſättigte Auflöſung ſetzt beim Erkalten kleine kryſtalliniſche Körner ab, die faſt wie Salpeter ſchmecken. Es ſchmilzt in der Hitze zu einer harzähnlichen Maſſe. Nach Grotthus löſt es ſich leicht in Waſſer auf, welches ſchon andere Salze, wie z. B. Chlornatrium, Chlorcalcium, Salpeter, Salmiak ꝛc. enthält.

Aus einer lauwarmen Auflöſung von äpfelſaurem Kalk fällt bei Zuſatz von etwas Kali ein baſiſches Doppelſalz nieder. In der Flüſſigkeit bleibt ein ſaures Salz aufgelöſt, welches zu einer gummiähnlichen Maſſe austrocknet,

Das Kalkbimalat löſt ſich in der 50fachen Gewichtsmenge Waſſers von 12° auf; es kryſtalliſirt in ſechsſeitigen Prismen, mit zwei gegenüberliegenden breiten Seitenflächen und zweiflächiger Endzuſchärfung. In Alkohol iſt es unlöslich; man findet es in vielen Pflanzen, wie z. B. in der Hauswurz. Scheidet man es aus Pflanzen, ſo iſt es ſtets mit Extractivſtoff gemengt, welche die Kryſtalliſation ſehr erſchwert.

Aepfelſaure Magneſia. Auch dieſes Salz findet ſich zuweilen ſchon gebildet in der Natur vor. Das neutrale Salz liefert Kryſtalle, welche ſich an der Luft nicht verändern und 28 Th. Waſſer zur Auflöſung erfordern. Ein Säureüberſchuß macht ſie zerfließlich, und durch Kalizuſatz wird daraus ein Doppelſalz gefällt. Das wohl ausgetrocknete Salz enthält $MgO,C^8H^4O^4,H^2O$; kryſtalliſirt enthält es außerdem noch H^8O^4, welches erſt bei 150° gänzlich ſich verflüchtigt.

Aepfelſaure Thonerde. Sie löſt ſich im Waſſer auf und bildet beim Konzentriren durch Abdampfen eine gummiähnliche Maſſe; Ammoniak fällt die Auflöſung deſſelben nicht. Dieſe Thatſache iſt einem allgemeinen, ſchon öfter erwähnten Geſetze (§. 1649) untergeordnet. Auch das Kupferoxyd wird nur zum Theil durch Kali aus ſeiner Verbindung mit Aepfelſäure gefällt; das Eiſenoxyd aber durchaus nicht.

Aepfelſaures Zink. Das neutrale Zinkmalat kryſtalliſirt in vierſeitigen Prismen. Ein Theil deſſelben erfordert 55 Th. kaltes und viel weniger kochendes Waſſer zur Auflöſung. Das ſiedende Waſſer zerſetzt es aber zugleich in ein baſiſches und ſaures Salz. Bis auf 100° erhitzt, giebt es 10 Proz. Waſſer ab, und wird undurchſichtig, ohne jedoch ſeine Form zu verlieren. Noch mehr und zwar bis auf 120° erhitzt, verliert es noch ebenſo viel Waſſer und es bleibt dann ein zuſammenhängendes Pulver zurück, welches das waſſerfreie Neutralſalz iſt. Das waſſerhaltige Salz enthält 6 Atome Waſſer. Erhitzt man es ſtark, ſo zerſetzt es ſich. Es enthält:

1 At. Aepfelſäure	. . 718,24	oder	58,80
1 At. Zinkoxyd	. . 503,32		51,20
1 At. bei 120° getrocknetes Salz	1221,56		100,00

Das doppeltäpfelſaure Zink kryſtalliſirt leicht in ſchönen Quadratoctaedern. Es enthält genau ſo viel Waſſer, daß der Sauerſtoffgehalt deſſelben doppelt ſo groß als der der Baſis iſt. Es ſchmilzt in ſeinem Kryſtallwaſſer, wenn es erhitzt wird, bläht ſich zuletzt auf und entwickelt Dämpfe.

Das baſiſche Salz, welches das Neutralſalz liefert, wenn man es durch kochendes Waſſer zerſetzt, iſt ein weißes Pulver.

Aepfelſaures Blei. Es löſt ſich kaum merklich in kaltem Waſſer auf, das kochende Waſſer nimmt eine gewiſſe Menge davon auf, läßt daſſelbe aber beim Erkalten wieder fallen, und zwar in weißen glänzenden Blättchen. Fällt es aus kalten Flüſſigkeiten nieder, ſo erſcheint es anfangs pulverig, wird aber bald kryſtalliniſch, beſonders wenn es erwärmt wird. Schon in der Siedhitze des Waſſers ſchmilzt es und löſt ſich dann nur ſchwierig im Waſſer auf. Will man kochendes Waſſer ganz damit ſättigen, ſo pulveriſirt man es zuerſt und ſchüttet das Pulver dann in kleinen Portionen nach und nach hinein. Man weiß bis jetzt nicht, ob es waſſerfrei iſt. Das waſſerfreie Salz würde enthalten:

1 At. Bleioxyd . . .	1394,50	oder	66,0
1 At. Aepfelſäure . .	718,24		34,0
	2112,74		100,0

was auch in der That wenig von dem Reſultate abweicht, welches die Analyſe des entwäſſerten Salzes liefert.

Mit dem äpfelſauren Blei bildet das Ammoniakmalat ein auflösliches unkryſtalliſirbares Doppelſalz, und mit dem Zinkmalat aber ein unlösliches Salz, das man erhält durch Vermiſchen des Bleiacetats mit äpfelſaurem Zink.

Aepfelſaures Silber. Miſcht man Auflöſungen von neutralem ſalpeterſaurem Silber und Ammoniakbimalat, ſo erhält man einen Niederſchlag von neutralem Silbermalat, welches körnig und weiß von Farbe iſt, aber bei ſtarkem Trocknen gelb wird. Erhitzt man es nach dem Trocknen, ſo ſchmilzt es, zerſetzt und bläht ſich etwas auf, indem es einen empyreumatiſchen Geruch verbreitet; zuletzt bleibt metalliſches Silber. Dieſes Salz iſt in kochendem Waſſer löslich, aber es reduzirt ſich zugleich und ſetzt metalliſches Silber ab.

Malealſäure.

Synon. Brenzäpfelſäure (Acide maléique).

Vauquelin, Ann. de Ch. et Ph. VI, 337. Braconnot, ebendaſ. VIII, 149. Laſſaigne, ebendaſ. XI, 93. Pelouze, ebendaſ. LV, 72. u. Erdmann ꝛc. J. f. p. Ch. III, 26.

3111. Dieſe Säure erhält man durch Deſtillation der Aepfelſäure bei einer Temperatur von 200°. Es entbindet ſich ein Liquidum, welches bald kryſtalliſirt und ganz aus Malealſäure beſteht. Die ſich bildenden Kryſtalle ſind waſſerhaltig, verlieren aber bei 160° ihr Waſſer, und verwandeln ſich in waſſerfreie Malealſäure. Erhitzt man ſie nur ſo weit, daß die Temperatur zwiſchen 130 und 160° zu ſtehen kommt, ſo verlieren ſie noch Waſſer, vorausgeſetzt, daß dieſes unmittelbar der Einwirkung des Rückſtandes entzogen wird, weil es ſonſt wieder auf denſelben niederfallen könnte, und dann würde ſich die Malealſäure in Paramalealſäure verwandeln.

Die Malealſäure bildet geſchobene Säulen, die ſich an der Luft nicht verändern; ſie ſchmeckt ſtark ſauer, aber dabei ſehr widrig und eckelhaft. Bei 135° ſchmilzt ſie und kryſtalliſirt beim Wiedererkalten zu einer perlmutterglänzenden Maſſe, die aus divergirenden Nadeln beſteht. Bei 160° kocht ſie und ſublimirt in Form feiner Nadeln. Auf glühende Kohlen geworfen, verbreitet ſie einen weißen ſauern Rauch, der ſtark zum Huſten reizt. Sie löſt ſich in dem doppelten Gewichte Waſſers von 10° auf und iſt auch im abſoluten Alkohol ſehr auflöslich.

Eine Auflöſung von Malealſäure fällt das Kalkwaſſer nicht, bildet aber mit eſſigſaurem Blei weiße Flocken, welche allmählig halbdurchſichtig werden, und gekochter Stärke gleichen. Mit Waſſer zerrührt und auf ein Filter gebracht, vermindert ſich ihr Volum allmählig, und nach einiger Zeit findet man ſie in glänzende Nadeln verwandelt. Die waſſerhaltige Malealſäure enthält:

8 At. Kohlenſtoff	306,0	oder	41,84
4 At. Waſſerſtoff	25,0		3,41
4 At. Sauerſtoff	400,0		54,75
$C^8H^2O^3H + {}^2O$ =	731,0		100,00

In dieſem Zuſtande würde ſie mit der waſſerfreien Zitronenſäure iſomorph ſeyn; allein man kann ihr das Waſſer entziehen und dann gleicht ſie der gewöhnlichen Zitronenſäure nicht mehr.

Die waſſerfreie Malealſäure exiſtirt nicht allein in den Salzen, ſondern läßt ſich auch durch bloße langſame Deſtillation darſtellen, wenn man nämlich Sorge trägt, die letzten Produkte allein aufzufangen. Leichter würde man ohne Zweifel das Waſſer wegſchaffen können, wenn man waſſerfreie Phosphorſäure hierzu anwenden würde. Die waſſerfreie Säure ſchmilzt bei 57° und kocht bei 276°. Sie iſt leichter als die waſſerhaltige Säure der Veränderung unterworfen, und ſobald ſie etwas über ihren Siedepunkt erhitzt wird, liefert ſie Gas und färbt ſich. Sie enthält:

8 At. Kohlenſtoff	. 306,08	oder	49,45
2 At. Waſſerſtoff	. . 12,50		2,02
3 At. Sauerſtoff	. . 300,00		48,53
	618,58		100,0

Malealſaure Salze oder Maleate (Maléates). Dieſe Salze ſind noch wenig unterſucht. Im neutralen Zuſtande enthält die Säure dreimal mehr Sauerſtoff als die Baſis; die meiſten ſind auflöslich und haben hinſichtlich ihres Hauptverhaltens viel Aehnlichkeit mit den bernſteinſauren Salzen.

Malealſaures Kali. Es kryſtalliſirt in farnkrautähnlichen Blättchen und zieht etwas Feuchtigkeit aus der Luft an.

Malealſaurer Baryt. Dieſes Salz iſt ziemlich auflöslich und kryſtalliſirt in glänzenden Blättchen. Es erſcheint beim Zuſammenmiſchen von Chlorbarium und malealſaurem Kali, anfangs als Niederſchlag, löſt ſich aber wieder auf, und kryſtalliſirt dann an den Gefäßwänden. Gießt man Malealſäure in Barytwaſſer, ſo entſteht ein weißer Niederſchlag, der in wenigen Augenblicken ſich in kryſtalliniſche Blättchen umwandelt. Ueberſchüſſiges Barytwaſſer löſt den Niederſchlag wieder auf.

Malealſaurer Kalk. Er bildet kleine Nadeln, die wenig löslich und an der Luft unveränderlich ſind. Eine konzentrirte Auflöſung von Chlorcalcium trübt jedoch das malealſaure Kali nicht; aus dem Gemenge ſetzt ſich erſt nach einigen Tagen malealſaurer Kalk ab; hat ſich dieſes Salz einmal gebildet, ſo löſt es ſich nur ſchwierig wieder auf.

Malealſaures Blei. Es iſt wenig löslich. Bereits weiter oben wurde das Verhalten erwähnt, welches dieſes Salz zeigt, wenn es durch doppelte Wahlverwandtſchaft gebildet wird. Gießt man eſſigſaures Blei in eine ſehr verdünnte Auflöſung von Malealſäure, ſo erhält man nach einigen Minuten einen weißen Niederſchlag in glänzenden glimmerähnlichen Blättchen. Mit konzentrirten Auflöſungen und Bleizuckerüberſchuß verdickt ſich die Flüſſigkeit zu einer zitternden kleiſterähnlichen Maſſe, die gerade wie die vorige, ſich nach und nach in glimmerähnliche Kryſtalle umwandelt.

Das kryſtalliſirte malealſaure Blei enthält 15,5 Proz. Kryſtallwaſſer nach Pelouze, und beſteht aus:

1 At. Malealſäure . .	618,5	26,3
1 At. Bleioxyd	1395,0	59,3
6 At. Waſſer	337,5	14,4
	2351,0	100,0

Paramalealſäure. (Acide paramaléique).

Braconnot, Ann. de Ch. et de Ph. VIII, 149. Laſſaigne ebendaſ. XI, 93. Pelouze, Erdmann und Schweig. Seidel J. f. prakt. Ch. III, 26.

3112. Dieſe Säure erzeugt ſich in geringer Menge immer bei der Deſtillation der Aepfelſäure; die Menge derſelben nimmt aber zu, wenn man dieſe Säure lange in einer Temperatur von ungefähr 150° erhält. Man kann ſie auch aus Malealſäure erzeugen, wenn man dieſe lange in einer Temperatur von 135° erhält oder auch längere Zeit in einer langen engen Röhre kochen läßt, ſo daß das ſich entbindende Waſſer unaufhörlich wieder auf die Säure niederfallen muß.

Die Paramalealſäure kryſtalliſirt in breiten farbloſen Säulen, welche entweder ſechsſeitig oder rhomboidal, geſtreift und gewöhnlich ſehr zart ſind. Ihr Schmelzpunkt iſt ziemlich hoch und erſt in einer Hitze, die 200° noch überſteigt, verflüchtigt ſie ſich. Zur Auflöſung erfordert ſie ungefähr 200 Th. Waſſer; ihr Geſchmack iſt rein ſauer.

Das paramalealſaure Kali kryſtalliſirt in prismatiſchen Blättchen und iſt leicht löslich; auf gleiche Weiſe verhält ſich das Natron- und Ammoniakſalz.

Der paramalealſaure Kalk, Baryt und Strontian ſind auflöslich und die Paramalealſäure fällt die wäßrigen Auflöſungen dieſer Baſen nicht.

Das paramalealſaure Eiſen iſt dagegen unlöslich, und ſtellt ſich ähnlich dem bernſteinſauren Eiſen, als ein chamoisgelber Niederſchlag dar.

Das paramalealſaure Kupfer iſt ebenfalls ein unlöslicher Niederſchlag von ſchöner grüner Farbe.

Das paramalealſaure Blei wird durch doppelte Wahlverwandtſchaft erhalten, oder auch indem man eine Auflöſung der Paramalealſäure in ein aufgelöſtes Bleiſalz gießt. Dieſe Säure bildet in eſſigſaurem Blei, bei gewöhnlicher Temperatur einen Niederſchlag, der nicht, wie das malealſaure Blei, kryſtalliſirt. In der Wärme löſt ſich dieſer Niederſchlag auf, und kryſtalliſirt beim Erkalten ganz verworren.

Das paramalealſaure Blei iſt nicht nur ebenſo zuſammengeſetzt, wie das malealſaure Blei, ſondern enthält auch dieſelbe Menge Kryſtallwaſſer.

Die Paramalealſäure fällt das ſalpeterſaure Silber und bildet ein Salz, welches hinſichtlich ſeiner Unlöslichkeit beſonders merkwürdig iſt. Ein Theil Säure in 200,000 Th. Waſſer aufgelöſt, trübt das Silbernitrat noch ſehr merklich. Der Niederſchlag löſt ſich vollkommen in Salpeterſäure auf. Noch empfindlicher als die Säure, reagiren die löslichen paramalealſaure Salze auf die Silberſalze.

Die kryſtalliſirte Paramalealſäure enthält Waſſer und wird durch die Formel $C^8H^2O^3,H^2O$ repräſentirt. Die waſ-

ſerfreie Säure, wie ſie in dem Salze exiſtirt, beſteht aus $C^8H^2O^5$. In beiden Fällen alſo hat ſie ganz dieſelbe Miſchung wie die Malealſäure.

Mekonſäure.

Synon. Mohnſäure, Opiumſäure. Lat. Acidum meconicum s. papavericum. Franz. Acide méconique.

Sertürner, Gilbert Ann. LV, 72. LVII, 183. LXIV, 65. Seguin, Ann. de Ch. XCII, 228. Choulant, Gilb. Ann. LVI, 349. Robiquet, Schweigg. LXVII, 382. u. Erdmann ꝛc. J. f. p. Ch. I, 279. Vogel, Schweig. J. XX, 196. Robinet, Journ. de Pharm. XI, 370. John, Berl. Jahrb. 1819. 156. Petit, Journ. de Pharm. XIII, 170. R. Hare ebendaſ. XIV, 65. Liebig, Erdmann J. f. p. Ch I, 279. Merk, Buchner Rep. XXXII, 87. Ure, Schweig. J. LIX, 234.

3113. Die Mekonſäure findet ſich im Opium, und wurde zuerſt 1804 von Seguin erwähnt. Sertürner entdeckte ſie 1816 und gab ihr den Namen, den ſie jetzt hat. Lange wurde ſie mit zwei Säuren verwechſelt, welche aus ihr entſtehen, wenn ſie entweder durch kochendes Waſſer oder durch trockne Deſtillation zerſetzt wird. Nach Liebig beſteht ſie aus

C^{14}	. .	535,06	42,46
H^4	. .	25,00	1,98
O^7	. .	700,00	55,56
		1260,06	100,00

Die kryſtalliſirte Säure verändert ſich an der Luft nicht. Bis 100 oder 120° erhitzt, verliert ſie 21,5 Proz. und zwar nicht bloß Waſſer, ſondern auch Kohlenſäure, indem ſie zum Theil zerſetzt wird. Die Säure wird allmählig weiß und trübe. Dieſe Veränderung findet ſehr ſchnell ſtatt, wenn man bis 100 oder 120° erhitzt, indem ſich dann ſehr raſch Waſſerdämpfe entwickeln, unter deren Einwirkung ſie theilweiſe zerſetzt wird. Sobald ſie alles Waſſer abgegeben hat, was ſie verlieren kann, ſo hört auch die Zerſetzung auf. Dieſe Wirkung tritt jedoch wieder ein, wenn man ſie mit einer neuen Menge Waſſers zuſammenbringt. Wenn die Mekon-

ſäure unter der Mitwirkung des Waſſers eine Veränderung erleidet, indem ſie Kohlenſäure verliert, ſo wird ſie Metamekonſäure. Beim Trocknen der Mekonſäure wird nur wenig von dieſer neuen Säure gebildet. Die getrocknete und wieder im Waſſer aufgelöſte Mekonſäure kryſtalliſirt faſt gänzlich und bildet durchſichtige Kryſtalle von der frühern Form.

Die getrocknete Mekonſäure wird durch noch höhere Steigerung der Temperatur faſt ganz zerſtört. Es deſtillirt anfangs eine beſondere Säure über, die man Brenzmekonſäure genannt hat. Sie wird ſtets von etwas Waſſer und Eſſigſäure begleitet, und iſt zuerſt ſehr wenig gefärbt. Es deſtillirt hierauf ein Oel, welches erſtarrt; dabei entbindet ſich etwas Kohlenſäure und ſehr wenig brennbares Gas. Gegen Ende der Operation ſublimiren ſich oben an der Retorte einige weiße Kryſtalle einer eigenthümlichen zweiten Säure, welche wenig ſchmelzbar und ſchwierig auflöslich iſt, und deren Eigenſchaften bis jetzt auch nicht näher unterſucht worden ſind. Dieſe Kryſtalle verſchwinden, wenn die Hitze im Deſtillapparat zunimmt.

Die Mekonſäure löſt ſich leicht im Waſſer auf, und beſonders im heißen, von welchem 4 Theile zu 1 Theil Säure erforderlich ſind. Wird die erhaltene Flüſſigkeit eine Zeit lang im Kochen erhalten, ſo wird ſie allmählig gelb und zuletzt dunkelbraun. Es entbindet ſich dabei Kohlenſäure, und die Mekonſäure verwandelt ſich in Metamekonſäure, auf welche das Waſſer nicht mehr zerſtörend einwirkt. Dieſe Umwandlung kann ſchon im Waſſerbad vor ſich gehen, wenn die Mekonſäure mehrere Tage lang in dieſer Temperatur erhalten wird. Die neue Säure fällt beim Erkalten zu Boden. Leichter noch findet deren Bildung ſtatt, wenn man ein mohnſaures Salz mit einer Säure kocht, die es zerſetzen, und ſeiner Baſis ſich bemächtigen kann.

Die mekonſauren Kryſtalle ſind weiße, durchſichtige glimmerartige Schüppchen. In der Kälte oder ſelbſt in mäßiger Wärme, wird ſie weder durch Salzſäure noch durch Schwefelſäure verändert. Nicht ſehr verdünnte Salpeterſäure zerſtört ſie und erzeugt Sauerkleeſäure daraus.

Um ſie aus Opium darzuſtellen, behandelt man nach Gregory die, Behufs der Morphinbereitung, mit durch Schwefelſäure angeſäuertem Waſſer erhaltene Opiuminfuſion mit ſo viel Chlorcalcium, als zur Fällung der Schwefelſäure und Mohnſäure nöthig iſt, wobei dann beide Säuren als Kalkſalze niederfallen. Man wäſcht den Niederſchlag zuerſt mit Waſſer und dann mit kochendem Weingeiſt. 10 Theile deſſelben werden hierauf mit 100 Theilen Waſſer zerrührt und bis auf ungefähr 90° erhitzt. Man gießt dann unter beſtändigem Umrühren ſo viel reine Salzſäure, als zur Auflöſung des mekonſauren Kalks erforderlich iſt, der den größten Theil des Niederſchlags bildet. Es bleibt ſchwefelſaurer Kalk zurück. Die Flüſſigkeit wird nun ſogleich auf ein zuvor mit Salzſäure ausgewaſchenes Filter gegeben, und ſetzt dann beim Erkalten eine Menge kleiner glänzenden Kryſtalle von doppeltmekonſaurem Kalk ab. Man preßt dieſe zwiſchen Leinentuch aus, löſt ſie warm wieder auf, und fügt noch 5 Theile Salzſäure hinzu. Man erhitzt ſie noch einige Augenblicke, läßt aber die Temperatur nicht auf 100° ſteigen. Hierauf läßt man ſie erkalten, wobei ſich dann kryſtalliſirte Mekonſäure abſetzt. Zuweilen iſt dieſe mit leichterem und ſelbſt noch weißerem doppeltmekonſaurem Kalk gemengt; in dieſem Falle muß man die Behandlung mit Salzſäure wiederholen, oder die Kryſtalle des Kalkſalzes durch Schlämmen abſondern.

Zur Reinigung der Mohnſäure von dem beigemiſchten Farbſtoff räth Robiquet, ſie fein zu reiben, durch eine verdünnte Aetzkaliauflöſung zu ſättigen, mit Hülfe der Wärme das Salz in etwas Waſſer aufzulöſen, dann erkalten zu laſſen, und das ſich bildende Magma auszudrücken. Man löſt hierauf das Salz wieder auf, um es aufs Neue kryſtalliſiren zu laſſen, und zerſetzt es dann durch Salzſäure gerade wie den mekonſauren Kalk.

Die übrigen Methoden zur Bereitung des Morphins eignen ſich nicht ſo gut zur Gewinnung der Mekonſäure; übrigens kann man dieſelbe immer noch durch Behandlung der Rückſtände nebenbei gewinnen.

Läßt man eine Opiuminfuſion mit Magneſia kochen, ſo bildet die Mekonſäure mit dieſer Baſis ein unlösliches Dop-

pelſalz. Gießt man Ammoniak in die Opiuminfuſion, ſo entſteht Doppelſalz von mohnſaurem Kalk und Ammoniak, welches größtentheils niederfällt, während zugleich aber auch ein Theil aufgelöſt bleibt.

Die Mekonſäure iſt als ein wirkſames Mittel gegen den Bandwurm empfohlen worden.

3114. Mekonſaure Salze oder Mekonate (Méconates). Noch ſind unſere Kenntniſſe über dieſe Salze ſehr mangelhaft wegen der verſchiedenen Säuren, die man bisher für eine einzige hielt. Dieſe Salze ſind entweder neutral, ſauer oder baſiſch. Die ſauern Mekonate ſind ſehr feſt an die Baſen gebunden, ſo daß ſelbſt ſehr ſtarke Säuren, ſie ihnen nur ſchwierig entreißen können.

Eine ſehr charakteriſtiſche Eigenſchaft der Mekonſäure oder der mekonſauren Salze beſteht darin, mit dem Eiſenoxyd ein ſchönes dunkelroth gefärbtes Salz zu bilden. Durch Hitze, ſchwefellchte Säure oder Zinnoxydul wird dieſe Farbe wieder zerſtört; durch Luft aber und durch Salpeterſäure wird ſie wieder herſtellt.

Das mekonſaure Kali und Natron verlieren durch einen Säureüberſchuß ihre Löslichkeit; die Mekonate von Baryt, Strontian, Kalk, Bleioxyd ꝛc. ſind entweder wenig oder gar nicht im Waſſer löslich, wenn ſie neutral ſind, werden aber durch einen Ueberſchuß von Säure ziemlich auflöslich. Im Allgemeinen ſind die mekonſauren Salze im Alkohol unlöslich, und man kann das mekonſaure Natron darſtellen, indem man eine weingeiſtige Opiumauflöſung durch in Weingeiſt aufgelöſtes eſſigſaures Natron fällt. Man erhält es auch, wenn man mohnſauren Baryt mit aufgelöſtem ſchwefelſaurem Natron digerirt.

Mekonſaures Blei. Es iſt waſſerfrei und faſt ganz im Waſſer unauflöslich. Der Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt das im Waſſer aufgeſchlämmte mohnſaure Blei und macht die Säure frei.

Mekonſaures Silber. Gießt man in eine Auflöſung von Mekonſäure ſalpeterſaures Silber und fügt noch etwas mehr Salpeterſäure hinzu, als zur Auflöſung des Nie-

derſchlags von mekonſaurem Silber nöthig iſt, ſo braucht man nur etwas zu erwärmen, um ihn in Cyanſilber zu verwandeln. Die anfangs klare Flüſſigkeit zeigt eine lebhafte Reaction ohne Entbindung von ſalpetriger Säure, indem ſich dicke Flocken von Cyanmetall in ihr bilden. Das darüber ſtehende Liquidum enthält oxalſaures Silber, welches man durch Zugießen von etwas Ammoniak daraus niederſchlagen kann. Liebig, dem wir die Beobachtung dieſer merkwürdigen Thatſache verdanken, bemerkt, daß ein Ueberſchuß von Salpeterſäure viel ſauerkleeſaures Salz aber kein Cyanmetall geben würde.

Metamekonſäure (Acide métaméconique).

Liebig und Robiquet, Erdmann und Schweigger-Seidel, Journ. f. p. Ch. I, 280.

3115. Dieſe Säure iſt weniger löslich als die Mekonſäure. Sie kryſtalliſirt in harten Körnern und braucht zur Auflöſung wenigſtens die 16fache Menge Waſſers. Durch Salzſäure wird ſie nicht verändert; die Schwefelſäure zerſtört ſie nur nach lange fortgeſetztem Kochen; durch Salpeterſäure wird ſie in Sauerkleeſäure umgewandelt. Der Deſtillation unterworfen giebt ſie Brenzmekonſäure.

Die Metamekonſäure röthet, wie die Mekonſäure, die Eiſenoxydſalze ſehr ſtark; ſie bildet mit Kali und Ammoniak in Waſſer ſchwerlösliche Neutralſalze, die jedoch mit Säureüberſchuß leichter löslich ſind.

Will man die Metamekonſäure bereiten, ſo muß man das mohnſaure Kali oder das Kalkſalz durch Salzſäure in der Siedhitze zerſetzen. Man erhält ſie dann mit viel weniger Farbſtoff verunreinigt, als wenn man die freie Mekonſäure im Waſſer zerſetzt. Durch vorher gereinigte Thierkohle läßt ſie ſich ganz entfärben.

Die Metamekonſäure iſt waſſerfrei und beſteht nach Liebig aus:

24 At. Kohlenſtoff	. . . 917,24	oder	46,62
8 At. Waſſerſtoff	. . 49,87		2,53
10 At. Sauerſtoff	. . 1000,00		50,85
	1967,11		100,00

Es entſteht dieſe Säure ſomit durch eine ſehr einfache Reaction, denn wenn man abzieht von

1 At. Mekonſäure . .	$C^{14}H^4$	O^7
1 At. Kohlenſäure . .	C^2	O^2
ſo bleibt 1/2 At. Mekonſäure	$C^{12}H^4$	O^5

Noch iſt das Verhalten dieſer Säure gegen die Baſen nicht genauer unterſucht worden.

Brenzmekonſäure oder Pyromekonſäure. (Acide pyroméconique.)

3116. Die Brenzmekonſäure ſchmilzt zwiſchen 120 und 125° und fließt dann wie Oel. Bei gelinder Hitze verflüchtigt ſie ſich gänzlich. Im Waſſer iſt ſie auflöslich, noch mehr aber im Alkohol. Gegen Salzſäure, Schwefelſäure, und Salpeterſäure verhält ſie ſich wie Paramekonſäure.

Die Brenzmekonſäure färbt wie die Mekonſäure, die Paramekonſäure und ſelbſt die Säure, welche in den letzten Augenblicken der trocknen Deſtillation der Mohnſäure übergeht, die Eiſenoxydſalze roth. Die brenzmekonſauren Salze ſind im Waſſer faſt alle auflöslich.

Die Mekonſäure und Paramekonſäure geben ungefähr ⅛ ihres Gewichtes Brenzmekonſäure. Man reinigt ſie, indem man ſie eine Zeitlang ſtark zwiſchen Fließpapier preßt, und ſie dann wieder in Waſſer auflöſt und kryſtalliſiren läßt.

Robiquet lehrte zuerſt die Mekonſäure, Paramekon- und Brenzmekonſäure kennen, welche früher von den Chemikern miteinander verwechſelt wurden. Seine Unterſuchungen lehrten nämlich, daß man oft Mohnſäure darzuſtellen glaubte, in dem man mekonſäurehaltige Subſtanzen der Deſtillation unterwarf; während man auf dieſe Weiſe eigentlich Brenzmekonſäure erhielt, die ſich durch ihre Eigenſchaften doch weſentlich von jener unterſcheidet.

Die waſſerhaltige Brenzmekonſäure ſcheint zuſammengeſetzt zu ſeyn, aus:

C^{20}	. . .	765,2	54,07
H^{8}	. . .	50,0	3,53
O^{6}	. . .	600,0	42,40
		1415,2	100,00

Die waſſerfreie Säure würde dagegen beſtehen aus:

C^{20}	. . .	765,2	58,7
H^{6}	. . .	37,5	2,9
O^{5}	. . .	500,0	38,4
		1302,7	100,0

Dieſe Säure bildet mit Bleioxyd ein unlösliches, waſſerfreies Neutralſalz, welches enthält:

1 At. Brenzmekonſäure .	1302,7	48,3
1 At. Bleioxyd	1395,0	51,7
	2697,7	100,0

Die Bildung der Brenzmohnſäure geſchieht ganz nach den früher in dieſer Hinſicht ſchon erwähnten Geſetzen und läßt ſich durch folgende Formeln am beſten ausdrücken:

1 At. $C^{14}H^{4}O^{7}$ Mekonſäure.
davon abgezogen C^{4} O^{4} Kohlenſäure.

½ At. $C^{10}H^{4}O^{3}$ Brenzmekonſäure.

Will man ferner die Brenzmekonſäure von der Metamekonſäure ableiten, ſo verhält es ſich auf gleiche Weiſe, denn man hat dann

1 At. $C^{24}H^{8}O^{10}$ Metamekonſäure.
weniger C^{4} O^{4}

1 At. $C^{20}H^{8}O^{6}$ Brenzmekonſäure.

Zum Schluſſe bemerken wir noch, daß die waſſerhaltige Brenzmohnſäure iſomeriſch mit der trocknen Brenzzitronſäure und mit der waſſerhaltigen Brenzſchleimſäure zu ſeyn ſcheint.

Gerbſäure.

Synon. Gerbſtoff. Tannin. Lat. Acidum tannicum; Principium adstringens. Acide tannique, Tannin.

Deyeux, Journal de Phys. XLII, 401. Seguin, Ann de Ch. XX, 15. Prouſt, Scherer J. II 252; X, 91. Bartoldi, ebend. VIII, 294. Karſten VII, 472. Vauquelin, Ann. de Ch. XLVI, 321. Trommsdorff, Gehlen allg. J. f. Ch. u. Ph. III, 111. Davy, ebendaſ. IV, 343. Wuttig, ebendaſ. VI, 194. Dörffurt, Berthollet, Prouſt, Fernandez und Bouillon Lagrange, ebendaſ. VI, 220. Cadet, n. J. d. Pharm. II, 1, 480. Schröder, Gehlen J. f. Ch. u. Ph. VIII, 569. Sertürner, Schweigg. J. IV, 410. Berzelius, Scherer Ann. I, 421. Poggend. Ann. X, 257. Schweigg. J. LXII, 365. und deſſen Lehrbuch III, 566. Gieſe, Scherer Ann. I, 459. A. Vogel, Taſchenb. f. Scheidek. 1820. 74. C. G. Gmelin, ebend. 1820, 100. Pelletier und Caventou Ann. de Ch. et de Ph. XV, 337. Meißner, Berl. Jahrb. d. Ph. XXIX, 2, 61 u. 91. Pfaff, Schweigg. J. LII, 324. Geiger, Magaz. d. Pharm. XXV, 104. Löper, Trommsd. n. J. d. Pharm. V, 1, 339. Dümeril, Kaſtner Arch. XVI, 198. Nees v. Eſenbeck, Brandes Arch. XXXI, 129. Buchner, deſſen Rep. XXXIV, 393. und Keſtler, ebend. XLII, 381. Holger, Geigers Mag. XXXI, 41. Büchner, neueſte Entd. über den Gerbſtoff. Frankf. 1833. Liebig und Pelouze, E. dm. Schw. Seidel J. f. p. Ch. II, 301 u. ff. Henry, ebend. III, 1. Payen, ebend. III, 6.

3117. Gerbſäure oder Gerbſtoff wird eine Subſtanz genannt, welche in der Lohgerberei eine Hauptrolle ſpielt; es verbindet ſich dieſelbe mit der thieriſchen Haut und ſchützt ſie ſo gegen Fäulniß. Der Gerbſtoff verbindet ſich ferner mit dem Eiſenoxyd und liefert eine ſchwarze Farbe, welche die Baſis der Tinte iſt, und zum Schwarzfärben angewendet wird. Die gerbſtoffhaltigen Subſtanzen wurden von ausgezeichneten Chemikern vielfältig unterſucht, ohne daß man jedoch im Stande geweſen wäre, ſo reinen Gerbſtoff daraus abzuſcheiden, daß derſelbe in kryſtalliniſcher Form ſich dargeſtellt hätte.

Eine charakteriſtiſche Eigenſchaft des Gerbſtoffs iſt die Fähigkeit, die Gallerte oder den Leim aus Auflöſungen zu fällen, und damit eine unauflösliche Verbindung zu bilden. Da dieſer Niederſchlag aber fremdartige Körper mit niederreißen und die Gallerte offenbar durch verſchiedene Stoffe

gefällt werden kann, ſo charakteriſirt dieſe Eigenſchaft den reinen Gerbeſtoff nicht hinreichend.

Die Abſcheidung der Gerbſäure iſt ſehr ſchwierig und zwar, weil ſie nicht kryſtalliſirt und ſich überdieß leicht mit baſiſchen und mit ſauren Verbindungen vereinigt. Dieſe Schwierigkeit erklärt zur Genüge, warum man mehrere Varietäten von Gerbſtoff als eigenthümliche Subſtanzen aufgezählt hat, obſchon es höchſt wahrſcheinlich iſt, daß *ſie einem* einzigen Stoffe die ſie charakteriſirenden Eigenſchaften verdanken.

Da man früher alle diejenigen Subſtanzen Gerbſtoffe nannte, welche die Gallerte fällten, und mit Eiſenoxydſalzen einen grünen oder ſchwarzen Niederſchlag gaben, ſo ſtellte man die natürlichen, in den Pflanzen vorkommenden Gerbeſtoffe in zwei Abtheilungen. Die eine Gerbſtoffvarietät fällt die Eiſenoxydſalze blauſchwarz oder purpurfarbig, während die andere grüne Niederſchläge damit giebt. In die erſte Abtheilung gehört der in der Eichenrinde und in den Galläpfeln vorkommende Gerbſtoff; zur zweiten gehört der in der Chinarinde, Katechu, dem Gummi Kino und der Fichten- und Tannenrinde befindliche Gerbeſtoff. Der auf die Farbe des gerbſauren Eiſenoxydes ſich gründende Unterſchied genügt nicht, denn derſelbe Gerbſtoff kann die Eiſenoxydſalze bei Einwirkung von Alkalien grün, und bei Säureeinfluß blau oder violett fällen.

Außer den in den Pflanzen vorkommenden Gerbſtoffvarietäten giebt es auch kohlenähnliche Subſtanzen, welche Hatchett zuerſt beobachtet hat, und die nachher von Chevreul näher unterſucht worden ſind; man erhält dieſelben, indem man gewiſſe organ. Produkte mit Salpeterſäure oder Schwefelſäure behandelt, die dann die Auflöſungen von Thierleim ebenfalls fällen. Man nennt ſie künſtliche Gerbſtoffe. Nach dem jetzigen Zuſtand unſerer Kenntniſſe in der organiſchen Chemie dürfen dieſe jedoch nicht zu den natürlich vorkommenden Gerbſtoffen geſtellt werden.

Der Gerbſtoff findet ſich in vielen Pflanzen und in verſchiedenen Pflanzentheilen, hauptſächlich aber immer in den Rinden der Bäume. Nach Davy findet man in 100

Theilen der folgenden Stoffe die hier bezeichneten Quantitäten Extract oder Gerbſtoff.

	Extract.	Gerbſtoff.
Galläpfel . . .	37,5	27,4
Eichenrinde	12,7	6,3
Roßkaſtanienrinde . .	11,0	4,3
Ulmenrinde . . .	—	2,7
Weidenrinde . . .	—	2,2
Innere Rinde von alten Eichen	22,5	15,0
— — — jungen Eichen	23,1	16,0
— — — der Roßkaſtanie	18,5	15,2
Gefärbte innere Rinde von Eichen	10,0	4,0
Sicilianiſcher Sumach .	34,3	16,2
Malaga Sumach . .	32,5	10,4
Souchongthee . . .	32,5	10,0
Grüner Thee . . .	—	8,5
Bombay Katechu . .	—	54,3
Bengaliſche Katechu . .	—	48,1

3118. Da die Gerbſäure bisher noch nicht abſolut rein dargeſtellt worden iſt, ſo führen wir hier die verſchiedenen bisher bekannten Bereitungsmethoden an. Vielleicht führen ſie endlich auf einen Weg, auf dem ſich ein beſſeres Reſultat erzielen läßt. Die reinſte Gerbſäure, die man bisher bereiten konnte, erhält man auf folgende Weiſe:

Man filtrirt durch grobe Leinwand eine heiße konzentrirte Galläpfelinfuſion und drückt die Maſſe zugleich aus. Die durchgehende Flüſſigkeit iſt trübe und kann durch Filtriren nicht geklärt werden.

Man fügt nun etwas verdünnte Schwefelſäure hinzu, und rührt das Gemiſch wohl um. Es bildet ſich ein leichter Niederſchlag, welcher die Subſtanzen, die die Flüſſigkeit trübten, mit ſich niederreißt, ſo das dieſe durch Filtriren jetzt leicht geklärt werden kann. Man gießt nun vorſichtig etwas aufgelöſtes kohlenſaures Kali hinzu, bis ſich kein Niederſchlag mehr bildet. Dieſer Niederſchlag iſt gerbſaures Kali; er wird auf einem Filter geſammelt und mit ganz kaltem Waſſer ausgewaſchen. Hierauf löſt man ihn in verdünnter kochender Eſſigſäure auf und beim Erkalten der Flüſſigkeit fällt nun

ein brauner Niederſchlag zu Boden, welcher Eſſigſäure enthält. Die filtrirte Auflöſung wird dann mit baſiſch eſſigſaurem Blei gefällt, der Niederſchlag ausgewaſchen und ſo lange er noch feucht iſt, mit Waſſer zerrührt, und durch Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt. Die Flüſſigkeit, welche man erhält, wird im luftleeren Raum über einem Gefäß mit kohlenſaurem Kali abgedampft. Der Gerbſtoff bleibt nun in hellgelben, durchſichtigen gummiähnlichen Schuppen auf dem Gefäße zurück. Er iſt noch mit etwas Gallusſäure und einer braunen Subſtanz verunreinigt. Behandelt man ihn jetzt, nachdem er zu Pulver zerrieben worden, nach und nach mit kleinen Mengen Aether, ſo löſt ſich die Gallusſäure auf. Wird der Rückſtand ſodann mit der erforderlichen Menge Schwefeläther in Berührung gebracht, ſo löſt er ſich faſt gänzlich auf und hinterläßt nur eine unlösliche Verbindung von Gerbſtoff und einer braunen Subſtanz. Die farbloſe Auflöſung enthält nun bloß Gerbſäure.

Man kann auch den Gerbſtoff aus den Galläpfeln auf folgende Weiſe ausſcheiden. Man bereitet zuerſt eine Galläpfelinfuſion, filtrirt ſie und gießt Ammoniak hinzu, bis ſie nur noch ſchwach ſauer reagirt; hierauf verſetzt man ſie mit augelöſtem Chlorbarium, bis kein Niederſchlag mehr entſteht. Man läßt nun die Flüſſigkeit, in welcher ſich gallusſaurer Baryt gebildet hat, in einem vollen und verkorktem Glaſe ſich ruhig klären, trennt dann den Niederſchlag durch Filtriren und wäſcht ihn mit kaltem Waſſer aus. An der Luft wird er etwas grau. Die Eſſigſäure aber, welche den gerbſauren Baryt auflöſt, läßt dieſe grünlich-graue Subſtanz, welche ſich auf Koſten einer kleinen Menge durch die Einwirkung der Luft zerſtörten Gerbſäure gebildet hat, unaufgelöſt zurück. Die Auflöſung wird nun mit baſiſch eſſigſaurem Blei verſetzt, und der erhaltene Niederſchlag durch Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt.

Will man den Gerbſtoff aus der Chinarinde ausſcheiden, ſo digerirt man die zerſtoßene Rinde mit angeſäuertem Waſſer. Die Säure verbindet ſich mit den Pflanzenbaſen der China und das frei werdende Tannin löſt ſich auf. Verſetzt man nun die Flüſſigkeit mit kohlenſaurem Kali oder Magne-

ſiahydrat, ſo erhält man einen Niederſchlag von gerbſaurem Kali oder Magneſia. Dieſer wird nun ausgewaſchen, und Eſſigſäure zugegeben, welche eine rothe Subſtanz ungelöſt zurückläßt; die Auflöſung wird hierauf filtrirt, und mit baſiſch-eſſigſaurem Blei verſetzt, wodurch ein Niederſchlag von gerbſaurem Blei entſteht, der wiederum durch Schwefelwaſſerſtoff zerlegt wird, um die Gerbſäure frei zu machen. Die filtrirte Auflöſung des Gerbſtoffs wird bei abgehaltener Luft abgedampft, und bleibt nun mit etwas Farbſtoff vermengt, zurück, von dem man es durch Wiederauflöſen in etwas Waſſer trennt.

Auch aus der Katechu läßt ſich der Gerbſtoff gewinnen, wenn man ihn aus der wäßrigen Auflöſung dieſes Extractes durch eine hinreichende Menge konzentrirte Schwefelſäure fällt, mit welcher er ſich verbindet. Man wäſcht dieſe Verbindung mit verdünnter Schwefelſäure, löſt ſie dann in Waſſer auf, und ſättigt die Schwefelſäure mit kohlenſaurem Blei.

Will man den Gerbſtoff aus dem Gummi Kino ſcheiden, ſo fällt man ihn aus der wäßrigen Auflöſung mit Schwefelſäure. Der erhaltene Niederſchlag wird mit etwas kaltem Waſſer ausgewaſchen, und in kochendem wieder aufgelöſt; die wieder erkaltete Flüſſigkeit wird durch Barytwaſſer geſättigt, von dem man allmählig ſo viel zugiebt, bis die filtrirte Auflöſung nicht mehr durch ſaures Chlorbarium getrübt wird. Man dampft dann bloß die Flüſſigkeit noch unter dem Recipienten der Luftpumpe ab.

Die innere Fichten- und Tannenrinde liefert eine Infuſion, welche friſch bereitet mit den Eiſenoxydulſalzen einen ſchwarzblauen Niederſchlag und eine dunkelgrüne Flüſſigkeit geben. Mit eſſigſaurem Blei dagegen giebt dieſe Infuſion einen Niederſchlag von gerbſaurem Blei, deſſen Säure die Eiſenoxydſalze grün färbt.

Wir glaubten, dieſe verſchiedenen, von Berzelius angegebenen oder abgeänderten Verfahrungsarten hier mittheilen zu müſſen, weil man bei der Analyſe nützliche Anwendung davon machen kann. Handelt es ſich aber bloß um

die Bereitung des Gerbſtoffs, ſo muß man das Verfahren von Pelouze anwenden, welches Laubert vor einigen Jahren zuerſt flüchtig angedeutet hatte. Es beruht daſſelbe auf der unmittelbaren Behandlung der Galläpfel mit Schwefeläther.

Laubert brachte z. B. zwei Unzen Galläpfelinfuſion in vier Unzen Aether und ließ ſie 24 Stunden darin. Das filtrirte und zur Trockne abgedampfte Produkt gab *Gerbſtoff*, der noch etwas Gallusſäure enthielt.

Behandelte er dieſelben Galläpfel wiederholt durch Aether, ſo erhielt er noch reinern Gerbſtoff.

3119. Pelouze wendet den bei Bereitung des Amygdalins gebrauchten Apparat von Robiquet und Boutron an. Es beſteht aus einem langen und engen Vorſtoß, der auf einer gewöhnlichen Waſſerflaſche aufgeſetzt iſt, und ſich an ſeinem obern Ende in einen Pfropf von Kryſtallglas endigt.

Man bringt zuerſt einen Baumwollendocht in die Röhrenmündung des Vorſtoßes und darauf fein pulveriſirte Galläpfel. Dieſes Pulver wird gelinde zuſammengedrückt, und wenn es den Vorſtoß ungefähr zur Hälfte erfüllt, ſo gießt man dieſen nun mit käuflichen Schwefeläther voll, verſchließt dann den Apparat leicht mit dem Stöpſel und läßt ihn ruhig ſtehen.

Den andern Tag findet man in der Flaſche zwei verſchiedene Flüſſigkeitsſchichten; die eine ſehr leichte und dünnflüſſige Schicht ſchwimmt oben, während die andere viel dickere, ſyrupartige gelbe Flüſſigkeit auf dem Boden des Gefäßes ſich befindet. Man zieht das Pulver noch weiter aus, ſo lange man bemerkt, daß das Volum der untern Flüſſigkeitsſchicht noch etwas zunimmt. Hierauf gießt man beide Flüſſigkeiten in einen Trichter, deſſen untere Oeffnung man mit dem Finger feſt zuhält. Nach einigen Minuten, wenn beide Flüſſigkeiten ſich wieder in zwei verſchiedene Schichten getrennt haben, läßt man die ſchwerere in eine Schale fallen, ſetzt die andere zur Deſtillation bei Seite, von der dann den Aether, woraus ſie hauptſächlich beſteht, wieder abgezo-

gen wird. Man wäſcht die dicke Flüſſigkeit zu wiederholten Malen mit reinem Schwefeläther aus, und trocknet ſie dann auf einem Ofen, oder unter dem Recipienten der Luftpumpe. Es entbinden ſich viel Aetherdämpfe und etwas Waſſerdampf; die Maſſe vermehrt ihr Volum beträchtlich, und hinterläßt einen ſchwammigen, nicht kryſtalliniſchen, ſtarkglänzenden Rückſtand, der zuweilen farblos, oft aber auch blaßgelb iſt. Dieſer Rückſtand iſt der reinſte Gerbſtoff, den man bis jetzt darſtellen konnte; er ſchmeckt außerordentlich zuſammenziehend, aber durchaus nicht mehr bitter.

Die auf dem ſyrupartigen Gerbſtoff ſchwimmende Flüſſigkeit wurde bisher nur ſehr wenig unterſucht; ſie beſteht hauptſächlich aus Aether, Waſſer, Gallusſäure und etwas Gerbſtoff, enthält aber außerdem noch einige nicht näher beſtimmte Subſtanzen.

Aus 100 Theilen Galläpfel erhält man durch das oben beſchriebene Verfahren 35 bis 40 Th. Gerbſtoff. Bei den übrigen Verfahrungsarten können die verſchiedenen zur Ausſcheidung angewandten Stoffe ihn mehr oder weniger modifiziren, denn der Gerbſtoff iſt unter allen organiſchen Subſtanzen am wenigſten beſtändig. Schon die Luft verändert ihn während der länger andauernden Behandlung, die oft bei ſeiner Darſtellung unvermeidlich iſt. Außerdem kommt der Gerbſtoff in den Pflanzen gewöhnlich mit Farbſtoffen verbunden vor, welche nur ſehr ſchwierig oder oft ſelbſt durchaus gar nicht vollſtändig mehr von ihm zu ſcheiden ſind, ſobald er einmal aufgelöſt worden iſt. Das von Pelouze angegebene Verfahren vermeidet dieſe Uebelſtände ganz, denn er wendet weder Säuren noch Alkalien an, und operirt auch auch nicht einmal mit Galläpfelinfuſion.

Wendet man ſtatt des wäßrigen Aethers waſſerfreien Aether und ausgetrocknete Galläpfel an, ſo erhält man keinen Gerbſtoff. Wenn man dagegen trocknen Gerbſtoff mit Aether ſchüttelt, der über Chlorcalcium deſtillirt worden, ſo löſt ſich eine geringe Menge davon auf und das Uebrige fällt als Pulver zu Boden. Mit waſſerhaltigem Aether erhält man nach einigen Augenblicken eine ſehr dicke Flüſſig-

keit, welche der ganz ähnlich iſt, die ſich als untere Schicht in der Flaſche bei Bereitung des Gerbſtoffs bildet.

Der Gerbeſtoff löſt ſich alſo unter allen Subſtanzen, welche die Galläpfel enthalten, am leichteſten in Waſſer auf, und beſitzt die größte Verwandtſchaft zu dieſer Flüſſigkeit. Bringt man fein pulveriſirte Galläpfel mit waſſerhaltigem Aether in Berührung, ſo bemächtigt ſich der Gerbſtoff des im Aether enthaltenen Waſſers, bildet mit ihm und einer gewiſſen Menge Aethers einen dicken Syrup, welcher nach und nach aus dem Vorſtoß durch die obere Aetherſchicht auf den Boden der Flaſche ſich hinunter ſenkt. Die Flüſſigkeiten ſind kaum gefärbt, während, wenn man den Rückſtand von den Galläpfeln durch deſtillirtes Waſſer behandelt, man ein rothbraunes Liquidum extrahirt, welches alle Farbſtoffe der Galläpfel enthält.

3120. Der Gerbſtoff iſt farblos, ſchmeckt äußerſt ſtark adſtringirend, riecht nicht, und wird vom Waſſer in Menge aufgelöſt. Die Auflöſung röthet das Lackmus, zerſetzt die kohlenſauren Alkalien unter Aufbrauſen und bildet mit den meiſten Metallauflöſungen Niederſchläge, welche wirkliche gerbſaure Salze ſind. Die Eiſenoxydulſalze trüben die Gerbſtoffauflöſung nicht, dagegen werden die Eiſenoxydſalze ſehr ſtark dunkelblau gefällt.

Der Alkohol und Aether löſen den Gerbſtoff auf, allein in viel geringerer Menge als das Waſſer, und nehmen um ſo weniger davon auf, als ſie ſich dem waſſerfreien Zuſtande nähern. Noch hat man den Gerbſtoff nicht im kryſtalliſirten Zuſtand darſtellen können, obſchon man zu dem Ende eine Menge Auflöſungsmittel angewendet hat. Auf Platinblech verbrannt, hinterläßt er keine Spur eines Rückſtandes.

Eine konzentrirte Gerbſtoffauflöſung wird durch Salzſäure, Salpeterſäure, Phosphorſäure und Arſenikſäure ſehr ſtark gefällt; dagegen geben Oxalſäure, Weinſteinſäure, Milchſäure, Eſſigſäure, Zitronenſäure, Bernſteinſäure und ſelenige Säure keinen Niederſchlag damit; eben ſo fällt ihn ſchwefeligſaures Gas nicht.

Salpeterſäure mit Gerbſtoff erhitzt, zerſetzt ihn ſchnell, liefert viel rothe Dämpfe und kryſtalliſirte Sauerkleeſäure.

Die Salze von Cinchonin, Chinin, Brucin, Strychnin, Codein, Narkotin und Morphin bilden mit der Gerbſtoffauf- löſung weiße, in Waſſer wenig lösliche Niederſchläge, die ſich aber in Eſſigſäure leicht auflöſen.

Die Galläpfelinfuſion fällt lange nach ihrer Bereitung die Morphinſalze nicht mehr; friſch bereitet aber fällt ſie, wie der Gerbſtoff, ſelbſt die ganz reinen Morphinſalze.

Es rührt dieß wahrſcheinlich von der Gegenwart der Gal- lusſäure her, welche ſich nach und nach in der Infuſion bil- det. Eine kalte Auflöſung dieſer letzten Säure löſt wirklich auch den in den Morphinſalzen, entweder durch Gerbſtoff oder ſelbſt durch Galläpfelinfuſion erzeugten Niederſchlag wieder auf.

Gießt man Gerbſtoff in eine ſtarke Leimauflöſung, ſo erhält man einen weißen, trüben Niederſchlag, der ſich be- ſonders beim Erwärmen in der überſtehenden Flüſſigkeit wie- der auflöſt. Herrſcht dagegen der Gerbſtoff vor, ſo vereinigt ſich der Niederſchlag, ſtatt aufgelöſt zu werden, beim Erwär- men zu einer grauen ſehr elaſtiſchen membranähnlichen Maſſe.

In beiden Fällen färbt jedoch die abfiltrirte Flüſſigkeit die Eiſenoxydſalze ſtark blau.

Die Unlöslichkeit der aus Gerbſtoff und Leim beſtehen- den Verbindung führte zu der Vermuthung, daß dieß ein Mittel ſey, ſich von der Reinheit des Gerbſtoffs und der Ab- weſenheit oder Gegenwart Gallusſäure in dieſem nähern Beſtandtheile der Pflanzen Gewißheit zu verſchaffen; allein dieſe Unlöslichkeit, wenn auch nicht im Waſſer, doch in vie- len Reagentien, welche ſie in Auflöſung halten kann, iſt nicht hinreichend, wie wir ſehen werden. Pelouze bediente ſich eines andern Mittels, welches vollkommen gelang, und das darin beſteht, den Gerbſtoff, der geprüft werden ſoll, einige Stunden lang mit einer durch Kalk enthaarten Haut, ſo wie ſie beim Gerben in die Lohgrube gebracht wird, in Berüh- rung zu laſſen. Man rührt von Zeit zu Zeit um, und filtrirt dann die Flüſſigkeit. Iſt der Gerbſtoff rein, ſo wird er von der Haut gänzlich abſorbirt, und das rückſtändige Waſſer färbt die Eiſenſalze nicht mehr; es iſt ganz geſchmacklos und hinterläßt beim Abdampfen keinen Rückſtand. Enthielte der Gerbſtoff die geringſte Spur von Gallusſäure, ſo färbt die Flüſſigkeit die Eiſenſalze noch merklich blau.

Die gallertartige friſchgefällte Thonerde, welche man mit einer Gerbſtoffauflöſung ſchüttelt, abſorbirt dieſen ſchnell und bildet mit ihm eine unlösliche Verbindung, denn die Flüſſigkeit färbt dann die Eiſenſalze nicht mehr blau. Auf gleiche Weiſe verhält ſich die Gallusſäure.

Erhitzt man den Gerbſtoff bis zur Temperatur des kochenden Oels, ſo bildet er nur Waſſer, Kohlenſäure und einen ſtarken Rückſtand von Metagallusſäure; alſo dieſelben Produkte, welche auch die Gallusſäure liefert. Bei dem Gerbſtoff läßt ſich übrigens die Bildung einer ſehr bedeutenden Menge Metagallusſäure nicht verhindern, wenn man auch die Temperatur äußerſt ſorgfältig auf immer gleichem Punkte zu erhalten ſucht, und zwar ſo niedrig als es dieſe Reaction nur erlaubt.

Nach früheren Verſuchen von Berzelius und den neueſten Unterſuchungen von Pelouze beſteht der reinſte Gerbſtoff aus:

36 At. Kohlenſtoff	. 1377,36	oder	51,40
16 At. Waſſerſtoff	. 100,00		3,51
12 At. Sauerſtoff	. 1200,00		45,09
Gerbſäure	2677,36		100,00

Der Gerbſtoff findet eine äußerſt wichtige Anwendung. Er bildet die Baſis der Lohgerberei, wozu man gemahlene Eichenrinde, Sumach, und zuweilen auch Fichten- und Tannenrinde für ſchlechtere Lederſorten in den nördlichen Ländern anwendet, weil dieſe Stoffe ſämmtlich Gerbſtoff enthalten. Auch zum Schwarzfärben, ſo wie zur Tintenbereitung werden verſchiedene gerbſtoffhaltige Subſtanzen gebraucht.

3121. Der Gerbſtoff iſt ferner ein zuſammenziehendes oder adſtringirendes ſtärkendes Arzneimittel, welches man nicht allein innerlich, ſondern auch äußerlich anwendet. Er iſt ein Hauptbeſtandtheil vieler Arzneiſtoffe, deren Wirkſamkeit er hauptſächlich bedingt. Einige Aerzte glauben ſogar, daß er auch als Beſtandtheil der Chinarinde eine kräftige Wirkung bei deren Anwendung äußere.

Seit einigen Jahren macht man auch Anwendung vom Gerbſtoff zur Verbeſſerung weißer, natürlicher oder mouſſirender Weine, welche zuweilen einer eigenthümlichen Krankheit unterworfen ſind. Dieſe wird durch eine Subſtanz veranlaßt, welche man Gliadin genannt hat, und die aus dem Gluten oder einem ähnlichen Stoff entſteht, der in den Trauben vorkommt. Dieſe Subſtanz erregt im Zucker eine Gährung, die ihn in eine zähe klebrige oder ſchleimige Flüſſigkeit verwandelt. Der alſo veränderte Zucker verdickt die Weine, ſo daß ſie wie Oel Fäden ziehen, und dann ſagt man, der Wein hat Schmeer oder iſt fett.

Zuweilen ſcheidet die Kohlenſäure, welche ſich im Innern der gliadinhaltigen Flüſſigkeit bildet, dieſes vom Auflöſungsmittel ab, und dann ſchwimmt es darin herum, und läßt ſich nur ſchwierig davon trennen. Dieſe Weine ſind dann milchig und ſchwer.

Der Gerbſtoff bildet mit dem Gliadin eine unlösliche Verbindung, die ſich leicht abſetzt, und ſeine Anweſenheit verhindert oder verzögert wenigſtens dieſe klebrige Gährung und verbeſſert oder klärt die trüben Weine. Der nach Pelouze's Verfahren dargeſtellte Gerbſtoff eignet ſich ſehr gut zu dieſem Zwecke. Zehen bis zwanzig Körner dieſes Gerbſtoffs reichen für eine Bouteille Wein vollkommen hin, um ihm, wenn er ſchwer oder fett geworden iſt, ſein natürliches Anſehen wieder zu geben. Fürchtet man, das der Wein dieſe üble Beſchaffenheit annehmen könnte, ſo läßt ſich das Entſtehen derſelben auch durch Hinzuthun einer gerbſtoffhaltigen Subſtanz verhindern; man bringt dann ſchon in das Faß z. B. einige Unzen Galläpfel. Die rothen Weine erfordern keine ſolche Vorſichtsmaaßregeln, denn ſie ſind dieſen Krankheiten nicht unterworfen.

3122. Gerbſaure Salze oder Tannate (Tannates). Die aus den Galläpfeln ausgeſchiedene Gerbſäure bildet Salze, welche im Allgemeinen im Waſſer nur wenig löslich ſind; manche davon ſind aber vollkommen unlöslich. Sie ſind farblos, wenn ſie ein weißes Oxyd zur Baſis haben, gefärbt aber, wenn ihre Baſis ein farbiges Oxyd iſt.

Der reine Gerbſtoff ſo wie die Galläpfelinfuſion werden häufig als Reagens angewendet. Die Salzauflöſungen, welche man durch dieſes Reagens prüfen will, dürfen nicht ſauer ſeyn, denn ein Säureüberſchuß würde die Bildung des Niederſchlags entweder verhindern, oder ſeine Farbe verändern, die in manchen Fällen, wie z. B. bei den Eiſen- und Titanſalzen ſo charakteriſtiſch ſind, daß man ſie unmittelbar daran erkennt. Enthält das zu prüfende Salz eine Mineralſäure, ſo erhält man den Niederſchlag viel ſchwieriger, als wenn ein eſſigſaures oder überhaupt ein Salz mit einer organiſchen Säure angewendet wird.

Aus dieſem Grunde iſt die Anwendung des Gerbſtoffs oder der Galläpfelinfuſion als Reagens ziemlich beſchränkt. Unter günſtigen Umſtänden iſt die Farbe der mit dieſen Reagentien erzeugten Niederſchläge wie folgt:

Farben der Niederſchläge, welche durch Gallusaufguß in folgenden Salzauflöſungen gebildet werden.

Manganoxydulſalze . . .	keinen Niederſchlag
Eiſenoxydul- . . .	desgleichen
Eiſenoxyd-	ſchwarzblau
Zinn-	gelblich
Zink-	keinen Niederſchlag
Cadmium-	desgl.
Nickel-	gelblichgrün
Kobalt-	gelblichweiß
Cererium-	gelblich
Kupferoxyd-	grau
Titanoxyd-	blutroth
Telluroxyd-	iſabellgelb
Antimonoxyd- . . .	weiß
Chromoxyd- . . .	braun
Tantal-	orange
Molybdän-	braun
Blei-	weiß
Uran-	braunroth
Wismuth-	orange
Silber-	ſchmutzig gelb

Platin	dunkelgrün
Gold	braun
Osmium	bläulich-purpur.

Iſt die Gerbſäure durch eine Baſis geſättigt, ſo muß eine Säure zugeſetzt werden, wenn ſie die Gallerte fällen ſoll.

Gerbſaures Kali. Der reine Gerbſtoff bildet mit Kali eine in Waſſer wenig lösliche Verbindung, die auch in Weingeiſt kaum löslich iſt. Miſcht man wenig verdünnte Auflöſung von Gerbſtoff mit kohlenſaurem oder doppeltkohlenſaurem Kali, ſo erhält man Niederſchläge. Dieſes Salz erſcheint im hydratiſchen Zuſtand als gallertartige weiße Maſſe. Trocken ſieht es erdig aus; es ſchmeckt rein adſtringirend, und reagirt nicht alkaliſch auf Pflanzenfarben. Es exiſtirt auch ein baſiſches Salz mit Alkaliüberſchuß, aber kein ſaures.

Der Gerbſtoff der Chinarinde bildet mit Kali ein Salz, welches ſich noch ſchneller als der freie Gerbſtoff zerſetzt, indem es Sauerſtoff anzieht und ſich roth färbt.

Der aus Katechu oder Gummi Kino dargeſtellte Gerbſtoff wird durch kohlenſaures Kali als Kalitannat gefällt.

Gerbſaures Natron. Dieſes Salz iſt im neutralen Zuſtand löslicher als das Kaliſalz, und das baſiſche Salz iſt noch löslicher als das neutrale. Das baſiſche Natrontannat reagirt ſchwach alkaliſch, und liefert bei freiwilliger Verdunſtung gelbe kryſtalliniſche Blättchen.

Gerbſaurer Baryt. Das neutrale Salz iſt im Waſſer ziemlich wenig löslich, und zwar beſonders im kalten. Leichter löſt es ſich in Eſſigſäure oder in überſchüſſiger Gerbſäure auf. Der Strontian verhält ſich gegen die Gerbſäure wie der Baryt.

Gerbſaurer Kalk. Das baſiſche Salz iſt unlöslich; das Neutralſalz löſt ſich dagegen in viel Waſſer auf, und ſelbſt in ſchwachem Weingeiſt.

Gerbſaures Blei. Man erhält es rein, indem man ſalpeterſaures oder eſſigſaures Blei in eine Gerbſtoffauflöſung gießt, welche im Ueberſchuß vorhanden ſeyn muß.

Betrachtet man den ſich bildenden weißen Niederſchlag als ein Neutralſalz, was ſehr wahrſcheinlich iſt, ſo führt deſſen Analyſe zu der oben bereits für die Zuſammenſetzung des Gerbſtoffs angenommenen Formel; dieſes Bleiſalz beſteht aus $PbO,C^{36}H^{16}O^{12}$.

Gerbſaures Eiſenoxyd. Die Formel dieſes Salzes wird durch $F^2O^3\,(C^{36}H^{16}O^{12})^3$ ausdrückt. Dieſe Zuſammenſetzung iſt merkwürdig, weil ſie zeigt, daß der Gerbſtoff ſich verhält wie die beſtimmt charakteriſirten Säuren, ſich gleich ihnen mit verſchiedenen Oxyden verbindet, und denſelben Sättigungsgeſetzen unterworfen iſt.

Das ſaure gerbſaure Eiſen bildet eigentlich die Baſis der Dinte; denn außer, daß nur ſehr wenig Gallusſäure in friſchbereiteten Galläpfelinfuſionen iſt, ſo zerſetzt ſich auch das gallusſaure Eiſen beim Kochen ſchnell.

Gerbſaures Antimonoxyd. Der durch Fällen des Brechweinſteins erhaltene Niederſchlag von gerbſaurem Antimonoxyd iſt ein weißer gallertartiger Niederſchlag, der äuſſerſt unlöslich iſt. Er iſt ganz ähnlich wie das gerbſaure Eiſen zuſammengeſetzt und ſeine Formel iſt $Sb^2O^3\,(C^{36}H^{16}O^{12})^3$.

Gallusſäure.

Scheele opusc. II, 224. Deyeux, Journ. de Ph. XLII, 401. Richter, deſſen neuere Gegenſt. d. Ch. I, 62. II, 67. Trommsdorff, deſſen J. d. Pharm. VIII, 1, 105. und deſſen neues Journ. d. Pharm. II, 1, 142. Davy, Gehlen n. allgem. J. f. Ch. I, 567. Bouillon-Lagrange, Gehlen J. f. Ch. u. Ph. III, 623. Wuttig, Gehlen n. allg. J. f. Ch. VI, 194. Dörffurt, Berthollet, Prouſt, Fernandez und Bouillon-Legrange ebendaſ. VI, 220. Pfaff, Gehlen J. f. Ch. u. Ph. V, 327. Sertürner, Schweigg. J. IV, 410. Berzelius Ann. de Ch. XCIV, 303. Braconnot, Trommsdorff n. J. d. Pharm. III, 2, 393. Chevreul, Encyclop. meth. VI, 230. u. Poggend. Ann. XVII, 177. Funke, Brandes Archiv XXVI, 217. Boullay, J. de Pharm. 1830. Avril 176. Avequin, ebendaſ. 1831, Août, 432. Döbereiner, Schweigg. J. LXI, 380. Günther, Buchner Repert. XLI, 88. Martius, pharmaz. Centr. Bl. II, 324. Pelouze, Erdmann u. Schw. Seidel. J. II, 309. Liebig, ebendaſ. II, 321.

3123. Die Gallusſäure kommt faſt ſtets in Begleitung mit dem Gerbſtoff in den meiſten Rinden und adſtringirenden Extracten, beſonders aber in den Galläpfeln vor. Obgleich man nun bisher immer dieſe Behauptung aufgeſtellt hatte, ſo iſt man jetzt doch gewiß, daß dieſe Pflanzenſubſtanzen urſprünglich keine Spur davon enthalten. Man erhält nur eine bedeutende Menge aus geſtoßenen Galläpfeln oder aus deren Infuſion, wenn man den darin enthaltenen Gerbſtoff, durch die langſame Einwirkung der Luft und des Waſſers verändert. Auf dieſe Weiſe kann man aus den Galläpfeln bis ein Fünftel ihres Gewichtes kryſtalliſirte Gallusſäure gewinnen.

Um die Gallusſäure leicht zu bereiten, ſtellt man angefeuchtetes Galluspulver einen Monat lang in eine Temperatur von 20—25° und hält daſſelb immer feucht. Das Pulver bläht ſich auf und überzieht ſich mit Schimmel. Die Flüſſigkeit wird dann ausgepreßt; ſie enthält viel braunen Farbſtoff und dagegen nur wenig Gallusſäure aufgelöſt. Letztere erhält man, indem man den Rückſtand mit Waſſer auskocht, wobei ſich die Säure auflöſt. Die kryſtalliſirte Gallusſäure, welche man aus der filtrirten und erkalteten Flüſſigkeit erhalten hat, braucht bloß mit thieriſcher Kohle gereinigt zu werden, indem man ſie in der 5—6fachen Menge Waſſers auflöſt, und $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{5}$ ihres Gewichtes Thierkohle zufügt; es ſchießt beim Erkalten aus der Auflöſung die Gallusſäure in farbloſen Kryſtallen an. Nach Pelouze beſteht dieſelbe aus:

14 At. Kohlenſtoff . .	535,64	oder	49,89	100
6 At. Waſſerſtoff .	37,50		3,49	
5 At. Sauerſtoff .	500,00		46,62	
1 At. trockne Gallusſäure	1073,14		90,55	100
2 At. Waſſer . .	112,50		9,45	
1 At. kryſtall. Säure .	1185,64			

Pelouze äußert folgende Meinung über die Theorie ihrer Darſtellung. Ueberläßt man eine ſehr verdünnte wäßrige Auflöſung von Gerbſtoff der Einwirkung der atmosphäriſchen Luft, ſo verliert ſie ihre Durchſichtigkeit und läßt einen blaß-

grau gefärbten kryſtalliniſchen Niederſchlag fallen, der größtentheils aus Gallusſäure beſteht. Dieſe läßt ſich ſehr leicht reinigen, wenn man die kochende Auflöſung mit etwas Thierkohle behandelt.

Macht man den Verſuch in einer graduirten Glasröhre und bringt Sauerſtoffgas damit in Berührung, ſo wird dieſes langſam abſorbirt, und durch ein gleiches Volum Kohlenſäure erſetzt. Nach einigen Wochen findet man in der Flüſſigkeit eine Menge kryſtalliniſcher farbloſer Nadeln von Gallusſäure. Iſt aber kein Sauerſtoff mit der Auflöſung in Kontact, ſo zeigt ſich dieſe Veränderung nicht, und ſie kann beliebig lang unverändert aufbewahrt werden. Es geht daraus klar hervor, daß der Sauerſtoff bei Bildung der Gallusſäure eine Hauptrolle ſpielt.

Anderer Seits weiß man, daß die Galläpfel dem Waſſer ungefähr 50 Proz. auflösliche Subſtanz abtreten, von denen 40 Prozente Gerbſtoff ſind, und nach Richter nur 3½ Proz. Gallusſäure enthalten. Demungeachtet aber kann dieſe Auflöſung leicht 10 Proz. Gallusſäure geben, wenn man ſie ſelbſt der freiwilligen Zerſetzung überläßt. Man muß deshalb annehmen, daß der größere Theil der daraus gewonnenen Gallusſäure vorher nicht exiſtirt, und nothwendig aus dem Gerbſtoff unter Mitwirkung der Luft und des Waſſers ſich erſt bilden muß.

Die kryſtalliſirte Gallusſäure enthält, wie oben erwähnt worden, zwei Atome Waſſer, allein bei 20° verliert ſie dieſelben und zerfällt gleich einem verwitterten Salze. Die reine von Gerbſtoff ganz befreite Gallusſäure trübt die Gallerte nicht. Sie kryſtalliſirt in langen ſeidenartigen Nadeln, ſchmeckt ſäuerlich und ſtyptiſch, und löſt ſich nach B r a c o n n o t in 100 Th. kalten Waſſers auf. In Alkohol löſt ſie ſich leichter auf; auch in Aether, aber in geringer Menge.

Mit Eiſenoxydauflöſung giebt ſie einen dunkelblauen Niederſchlag, der leichter auflöslich iſt als das gerbſaure Eiſenoxyd. Dieſer Niederſchlag löſt ſich langſam in der kalten Flüſſigkeit auf, in welcher er ſich gebildet hat. Nach einigen Tagen entfärbt ſich dieſe beinahe vollſtändig wieder; die Schwefelſäure entzieht nach und nach der Gallusſäure

das meiſte Eiſenoxyd, und die freigewordene Säure kryſtalliſirt dann aus der Auflöſung, welche nun Eiſenoxydul enthält, das durch die Zerſetzung eines Antheils Gallusſäure aus dem Oxyd erzeugt worden. Daſſelbe findet in wenigen Minuten ſtatt, wenn man die Flüſſigkeit kochen läßt, und in dieſem Fall entbindet ſich dann Kohlenſäure. Auch der Gerbſtoff zeigt eine ähnliche Reaction.

Die Gallusſäure trübt die Auflöſungen der Salze von Pflanzenalkalien nicht; ſie bildet mit Baryt- Strontian- und Kalkwaſſer weiße Niederſchläge, die ſich in einem Säureüberſchuß wieder auflöſen, und in glänzenden, luftbeſtändigen Nadeln kryſtalliſiren. Dieſe Salze nehmen, wie Chevreul beobachtet hat, ſehr verſchiedene Farben an, und zwar vom Grün bis zu Dunkelroth; ſie zerſetzen ſich aber bald, wenn man ſie der gleichzeitigen Einwirkung der Luft und eines mehr oder minder großen Ueberſchuſſes von Baſis ausſetzt.

Das Kali, Natron und Ammoniak bilden mit Gallusſäure ſehr lösliche Salze, welche vollkommen farblos ſind, ſo lange man ſie gegen die Einwirkung des Sauerſtoffs verwahrt; ſie färben ſich aber ſehr dunkelbraun, wenn man ſie mit dieſem Gaſe zuſammenbringt, von welchem ſie eine ſehr merkliche Menge abſorbiren.

Gießt man eſſigſaures oder ſalpeterſaures Blei in eine Auflöſung von Gallusſäure, ſo erhält man einen weißen Niederſchlag, der ſeine Farbe an der Luft nicht verändert.

Die im Waſſer aufgelöſte Gallusſäure zerſetzt ſich, wenn man ſie in offenen Gefäßen ſtehen läßt. Es erzeugt ſich Schimmel und eine ſchwarze Subſtanz, welche Döbereiner für Ulmin hält. Dieſe Veränderung findet in hermetiſch verſchloſſenen Gefäßen nicht ſtatt.

Die Wärme äußert eine höchſt merkwürdige Wirkung auf die Gallusſäure, und zwar nicht allein in Beziehung auf die Natur der Produkte, ſondern auch hinſichtlich der ganz verſchiedenen Reſultate, welche ein Unterſchied von einigen Graden ſchon hervorruft. Dieſe wichtige Beobachtung verdanken wir Pelouze.

Bringt man trockne Gallusſäure in eine Glasretorte, deren Hals ſtark geneigt iſt, und die in einem Oelbad ſich befindet, deſſen Temperatur man auf 210 — 215° erhält, ſo entwickelt ſich bald eine beträchtliche Menge reiner Kohlenſäure, während ſich zugleich im obern Theil der Retorte glänzend weiße Kryſtallblättchen anſetzen. Es bildet ſich weder eine Spur von Waſſer noch von brenzlichen Stoffen eben ſo bleibt auch kein Rückſtand in der Retorte.

Erhitzt man die Retorte ſtatt auf 215°, ſo ſchnell als möglich auf 240 oder 250°, oder noch beſſer, man läßt das Oelbad kochen, ſo bildet ſich zwar auch noch reine Kohlenſäure, aber ſtatt der ſublimirten Kryſtalle erſcheint Waſſer, welches längs der Retortenwände herabrinnt, und am Boden findet man eine beträchtliche Menge einer ſchwarzen, glänzenden unlöslichen Maſſe, die ganz geſchmacklos iſt, und beim erſten Anblick für Kohle gehalten werden kann. Es iſt dieß aber eine eigentliche Säure, welche Pelouze Metagallusſäure nennt.

Die bei 125° ſublimirte weiße Subſtanz iſt reine Brenzgallusſäure, deren Formel durch $C^{12}H^6O^3$ ausgedrückt wird, während die Metagallusſäure die Formel $C^{12}H^4O^2$ hat.

Erhitzt man alſo die Gallusſäure auf 215°, ſo verwandelt ſie ſich ganz in reine Kohlenſäure und Brenzgallusſäure; ſetzt man ſie aber der Temperatur des kochenden Oels aus, ſo entſteht aus ihr Waſſer, Kohlenſäure und Metagallusſäure.

Die Umwandlungen laſſen ſich durch die beiden folgenden Gleichungen ausdrücken:

1. bei 215°, $C^{14}H^6O^5 = C^2O^2 + C^{12}H^6O^3$
2. „ 250, $C^{15}H^6O^5 = C^2O^2 + H^2O + C^{12}H^4O^2$

Ellagſäure (Acide ellagique).

Braconnot, Trommsdorff n. J. d. Pharm. III, 2, 400. Chevreul Encyclopedie meth. VI, 230. Pelouze, Erdmann Schw. Seidel J. I, 278.

3124. Braconnot bildete dieſen Namen aus dem verkehrt geleſenen franzöſiſchen Worte Galle (Galläpfel) und gab denſelben einer Subſtanz, welche ſich mit der kryſtalli-

ſirten Gallusſäure zugleich aus einer lange der Luft ausgeſetzten Galläpfelinfuſion abſetzt. Man ſcheidet ſie von der Gallusſäure durch kochendes Waſſer, welches dieſe auflöſt. Behandelt man den Rückſtand mit einem geringen Ueberſchuß von Kali, welches in ſehr verdünnter Auflöſung angewendet wird, ſo löſt ſich die Ellagſäure darin auf. Setzt man hierauf die Flüſſigkeit der Luft aus, ſo entzieht die Kohlenſäure der Ellagſäure einen Theil Kali, und es entſteht ein unlösliches ellagſaures Salz, welches ſich in perlmutterglänzenden Schüppchen zu Boden ſetzt. Man wäſcht und behandelt es hierauf mit ſehr verdünnter Salzſäure, um die Ellagſäure daraus abzuſcheiden. Dieſe fällt dann als ein gelblich weißes, geſchmackloſes und faſt unlösliches Pulver nieder, welches das Lackmus kaum röthet. Die Ellagſäure kann die kohlenſäuren Alkalien ſelbſt bei 100° Wärme nicht zerſetzen; ſie erzeugt jedoch Wärme bei ihrer Vereinigung mit Kali und ſättigt dieſe Baſis vollkommen.

Nur mit überſchüſſigem Kali oder Natron bildet ſie lösliche Salze; ſelbſt das Ammoniak giebt, wenn gleich im Ueberſchuß angewendet, ein unlösliches Salz damit.

Bei der Deſtillation giebt dieſe Säure durchſichtige nadelförmige Kryſtalle von graulich gelber Farbe, welche noch nicht genau genug unterſucht worden ſind, obgleich ſie es verdienten. Sie löſen ſich in Waſſer, Alkohol und Aether nicht auf, dagegen aber ganz unverändert in Kali und konzentrirter Schwefelſäure.

Erhitzt man die Ellagſäure über einem Lichte, ſo verbrennt ſie ohne Flamme mit hellem Funkeln. Die Salpeterſäure zerſtört ſie ſchon bei Händewärme und löſt ſie zu einer Flüſſigkeit auf, die nach und nach blutroth wird. In der Siedhitze verwandelt ſie dieſelbe zuletzt in Oxalſäure.

Nach Pelouze würde die Ellagſäure im waſſerfreien Zuſtand die Formel $C^{14}H^4O^4$ haben. Nimmt man dieſe Formel an, ſo würde die kryſtalliſirte Ellagſäure aus $C^{14}H^4O^4+H^2O$ beſtehen. Es wäre dieſe Säure von der Gallusſäure alſo nur dadurch verſchieden, daß ſie ein Atom Waſſer weniger enthielte. Bei 120° verliert die kryſtalliſirte Säure ihr Waſſer.

Brenzgallusſäure oder Pyrogallusſäure.
(Acide pyrogallique).

Deyeux, Journ. de Ph. XLII, 416. Braconnot, Ann. de Ch. et Ph. XLVI, 206. Düflos, Schweigg. J. LXII, 458. Pelouze, Erdmann und Schw. Seidel J. I, 269.

3125. Braconnot und Pelouze haben dieſe durch Einwirkung der Hitze auf Gallusſäure entſtehende Säure in der letzten Zeit näher unterſucht. Die zu ihrer Erzeugung erforderliche Temperatur iſt 210 bis 220°; überſchreitet man dieſelbe und erhitzt die Gallusſäure bis 240 oder 250°, ſo erhält man nicht die geringſte Spur von Brenzgallusſäure, indem ſie dann durch Metagallusſäure erſetzt wird. Die Bereitung deſſelben erfordert viel Vorſicht. Am beſten geſchieht ſie immer in einem Oelbad, in das man eine zur Hälfte mit Gallusſäure angefüllte Retorte ſetzt, nebſt einem Thermomometer, welches die Temperatur des Oelbades beſtändig anzeigt.

Deyeux entdeckte die Pyrogallusſäure als er Galläpfel der Deſtillation unterwarf. Dieſe geben viel Kohlenſäure, ein flüſſiges Oel, Theer und ein ſaures Waſſer. Filtrirt man die rein dekantirte Flüſſigkeit und überläßt ſie der freiwilligen Verdunſtung, ſo liefert ſie eine Menge Kryſtalle von Brenzgallusſäure.

Die durch Sublimation erhaltene Brenzgallusſäure ſtellt ſich in weißen glänzenden Kryſtallen dar, die kein Waſſer enthalten. Ihr Geſchmack iſt kühlend und bitter; ſie röthet ſchwach die Lackmustinctur. Bei 13° löſen 2¼ Th. Waſſer, 1 Th. Brenzgallusſäure auf. Im Alkohol und Aether iſt ſie ebenfalls auflöslich.

Die aufgelöſte Säure färbt ſich allmählig an der Luft und zerſetzt ſich in wenigen Tagen gänzlich, indem ſie ſich in ein braunes, dem Ulmin ganz ähnliches Pulver verwandelt.

Erhitzt man Brenzgallusſäure gelinde mit Schwefelſäure, ſo findet weder eine Färbung noch Zerſetzung ſtatt; bei ſtärkerer Hitze aber reagiren beide Säuren aufeinander. Es entbindet ſich ſchweflige Säure und das Gemenge färbt ſich braun.

Bei 115° ſchmilzt dieſe Säure und 210° kocht ſie; ihr Dampf iſt farblos und etwas ſauer ſtechend. Bei 250° ſchwärzt ſie ſich ſtark, entbindet Waſſer, und liefert zuletzt einen bedeutenden Rückſtand von Metagallusſäure.

Kali, Natron und Ammoniak bilden mit der Brenzgallusſäure Salze, welche im Waſſer ſehr löslich ſind. Das Kaliſalz kryſtalliſirt in rhomboidalen Tafeln, welche ganz weiß ſind.

Die Brenzgallusſäure trübt das Baryt- und Strontianwaſſer nicht und färbt ſich nur unter Einwirkung löslicher Oxyde, wenn man Sauerſtoff damit in Berührung bringt.

Nach Braconnot wird das ſchwefelſaure Eiſenoxyd, ſowohl in der Kälte als in der Wärme, augenblicklich in Oxydulſalz verwandelt, wenn man es in eine Auflöſung von Brenzgallusſäure gießt. Die Flüſſigkeit färbt ſich ſehr ſchön braunroth, ohne nur eine Spur eines Niederſchlages abzuſetzen. Es bildet ſich auch keine Kohlenſäure, wie dieß beim Gerbſtoff und der Gallusſäure der Fall iſt.

Nimmt man ſtatt freier Säure ein brenzgallusſaures Salz oder Eiſenoxydhydrat, ſo erhält man eine Flüſſigkeit, und einen dunkelblauen Niederſchlag. Das ſchwefelſaure Eiſenoxydul giebt dagegen mit der Brenzgallusſäure eine ſchwarzblaue Flüſſigkeit.

Beim Schmelzen verliert die kryſtalliſirte Brenzgallusſäure nicht an Gewicht. Diejenigen Kryſtalle, welche man durch langſame Deſtillation des Gerbſtoffs erhält, ſind eben ſo zuſammengeſetzt, und beſitzen dieſelben Eigenſchaften, wie diejenigen, welche man durch Sublimation der Gallusſäure erhält. Es beſteht dieſe Säure nämlich aus:

C^{12}	=	458,628	57,61
H^{6}	=	37,438	4,70
O^{5}	=	300,000	37,69
1 At. Brenzgallusſäure	=	796,066	100,00

Dieſe Miſchung, welche Pelouze durch ſeine Analyſe beſtätigte, wurde zuerſt von Berzelius für die eigentliche Gallusſäure aufgeſtellt, weil man früher glaubte, die Gallusſäure könne ſich unverändert ſublimiren.

Metagallusſäure. (Acide métagallique.)

Pelouze, Erdmann und Schweigg. Seidel J. I, 269.

3126. Man bereitet dieſe Säure, indem man den Gerbſtoff oder die Gallusſäure bis auf 250° erhitzt. Sie bleibt dann im Deſtillirgefäß in Form einer ſchwarzen ſtark glänzenden Maſſe zurück, die ganz geſchmacklos und im Waſſer vollkommen unlöslich iſt. Das Kali, Natron und Ammoniak, ſo wie die Beryllerde löſen ſie leicht auf. Gießt man eine Säure zu dieſen Auflöſungen, ſo fällt ſie in ſchwarzen Flocken nieder, welche genau ſo zuſammengeſetzt ſind, wie die auf trocknem Wege erhaltene Säure.

Das metagallusſaure Kali, welches durch Kochen einer Kaliauflöſung mit überſchüſſiger gallertförmiger Metallgallusſäure bereitet worden, reagirt auf die Pflanzenfarben. Es bildet ſchwarze Niederſchläge mit den Blei-, Eiſen-, Kupfer-, Magneſia-, Zink-, Silber-, Kalk-, Baryt- und Strontianſalzen.

Die Metagallusſäure treibt die Kohlenſäure aus dem Natron- und Kalicarbonat; dagegen wirkt ſie nicht auf den kohlenſauren Baryt und ſelbſt nicht auf das Barytwaſſer, wahrſcheinlich wegen der großen Unlöslichkeit, theils des Barytes ſelbſt, theils des metagallusſauren Baryts.

Es wird die Miſchung dieſer Säure ausgedrückt durch die Formel:

C^{24}	=	917,25	73,10	100,0
H^{6}	=	37,43	2,98	
O^{3}	=	300,00	23,92	
1 At. trockne Metagallusſäure	=	1254,69	91,77	100,0
H^2O	=	112,50	8,23	
1 At. waſſerhalt. Metagallusſäure	=	1367,19		

Chinaſäure.

Syn. Acidum cinchonicum. Franz. Acide quinique.

Vauquelin, Ann. de Chim. LIX, 162. Schröder, Berl. Jahrb. der Pharm. 1808, 133. Berzelius, Scherer Ann. I, 436.

Pelletier u. Caventou Schweigg. J. XXXII, 531. Henry u. Pliſſon Schw. Seid. J. LXI, 79. Liebig, Poggend. Ann. XXI, 35. Baup, Ann. de Ch. et Ph. LI, 56.

3127. Die Chinaſäure wurde zuerſt durch Hofmann und Deschamps in der China in Verbindung mit Kalk entdeckt, dann von Vauquelin und ſpäter von vielen andern Chemikern näher unterſucht. Berzelius glaubt, ſie im Fichtenſplinte gefunden zu haben und hält es für wahrſcheinlich, daß dieſe Säure ein Beſtandtheil des Splintes aller Bäume ſey.

Nach Liebig würde dieſe Säure beſtehen aus:

30 At. Kohlenſtoff .	1156,56	46,23
24 At. Waſſerſtoff . .	149,75	5,98
12 At. Sauerſtoff . .	1200,00	47,89
	2306,31	100,00

Baup aber, deſſen analytiſche Reſultate wir annehmen, giebt die Zuſammenſetzung der Chinaſäure folgendermaſſen an:

30 At. Kohlenſtoff . .	1125,00	50,0
20 At. Waſſerſtoff . .	125,00	5,6
10 At. Sauerſtoff . .	1000,00	44,4
	2250,00	100,0

Nach letzterem Chemiker ſind die Chinaſäurekryſtalle ein Hydrat, und enthalten 4,7 Proz. oder 2 Atome Waſſer; dieſe würden dann beſtehen aus:

30 At. Kohlenſtoff . .	47,6
22 At. Waſſerſtoff . .	5,8
11 At. Sauerſtoff . .	46,6
	100,0

Die Chinaſäure bildet farbloſe durchſichtige Kryſtalle, die in trockner Luft ſich nicht verändern. Sie ſchmeckt durchaus nicht bitter, aber ſehr ſauer, jedoch ſchwächer als die Weinſteinſäure. Ihr ſpec. Gew. iſt 1,637. Sie löſt ſich in 2¼ Theilen Waſſer von 9° auf, und iſt auch im Alkohol auflöslich. Wird ſie in verſchloſſenen Gefäßen erhitzt, ſo ſchmilzt

ſie, zerſetzt ſich und bildet eine eigenthümliche Säure, welche Brenzchinaſäure genannt wurde. Sie riecht nach angebranntem Zucker, ganz ähnlich wie Weinſteinſäure, welche auf glühende Kohle geworfen wird.

Die Schwefelſäure löſt die kryſtalliſirte Chinaſäure mit grüner Farbe auf und verkohlt ſie beim Erhitzen. Wird die Chinaſäure mit etwas Salpeterſäure erhitzt, ſo liefert ſie eine kryſtalliniſche der Chinaſäure ſehr ähnliche Subſtanz. Läßt man eine größere Menge Salpeterſäure darauf einwirken, ſo wird ſie in Sauerkleeſäure verwandelt.

Die Chinaſäure wird weder durch alkaliſche Auflöſungen noch durch neutrales, eſſigſaures Blei gefällt. Dagegen liefert ſie mit baſiſch eſſigſaurem Blei einen Niederſchlag von baſiſch chinaſaurem Blei.

Man ſcheidet die Chinaſäure gewöhnlich aus chinaſaurem Kalk, indem man dieſes Salz durch Sauerkleeſäure oder durch Schwefelſäure zerſetzt, welche man in hinreichender Menge zugiebt. Zuweilen wendet man auch ein anderes Verfahren an: man mengt nämlich Auflöſungen von chinaſaurem Kall und baſiſch eſſigſaurem Blei mit einander, filtrirt, und ſüßt den erhaltenen Niederſchlag von baſiſch chinaſaurem Blei aus, und zerſetzt ihn durch einen Strom Schwefelwaſſerſtoffgas.

Hat man die Chinaſäure abgeſchieden, ſo dampft man die Auflöſung bei gelinder Wärme ſo lange ab, bis ſie Syrupkonſiſtenz annimmt. Man läßt ſie dann bei warmer Temperatur an offener Luft ſtehen, oder beendigt das Abdunſten in einer trocknen Kammer. Wenn man etwas große Kryſtalle erhalten will, ſo muß man durchaus vermeiden, daß die Auflöſung beim Abdampfen ſtößt. Die Chinaſäure kryſtalliſirt aus wäßrigen Auflöſungen ſchwierig, minder leicht aber noch aus einer weingeiſtigen Flüſſigkeit.

3128. In den neutralen chinaſauren Salzen enthält nach Baup die Säure 10 Theile Sauerſtoff, während die Baſis nur 1 Theil enthält. Dieſe Salze ſind im Waſſer löslich, aber löſen ſich nicht in waſſerfreiem Alkohol auf. Im Feuer erleiden ſie eine ähnliche Zerſetzung wie die weinſteinſauren Salze. Man kennt keine ſauren Chinate mit beſon-

ders charakteriſtiſchen Eigenſchaften; dagegen exiſtiren baſiſche Salze dieſer Art.

Chinaſaures Kali. Dampft man eine Auflöſung deſſelben ab, ſo erhält man nur eine nicht kryſtalliſirende zerfließliche Maſſe.

Chinaſaures Natron. Dieſes Salz kryſtalliſirt bei freiwilligem Verdunſten in ſechsſeitigen Säulen, die in der Luft ſich verändern, in der Hälfte ihres Gewichtes Waſſer ſich auflöſen und nach Baup 8 Atome Waſſer enthalten.

Chinaſaurer Baryt. Man erhält ihn ſehr leicht, wenn man die Chinaſäure durch kohlenſauren Baryt ſättigt. Er enthält 12 Atome Waſſer nach Baup, verwittert an der Luft nicht, und löſt ſich im Waſſer in ziemlicher Menge auf.

Chinaſaurer Strontian. Der chinaſaure Strontian ſcheint mit dem Kalkſalz iſomorph zu ſeyn und enthält, wie dieſes, 12 Atome Waſſer. Er löſt ſich in der doppelten Gewichtsmenge Waſſer von 12° C. auf, braucht aber zur Auflöſung viel weniger kochendes Waſſer. Der Luft ausgeſetzt, verwittert er ſchnell und wird perlmutterglänzend. Er verliert dann nach Baup 6 Atome Waſſer.

Chinaſaurer Kalk. Er kyſtalliſirt in durchſichtigen geſchobenen, vierſeitigen Tafeln, iſt faſt geſchmacklos und löſt ſich in 9 Th. Waſſer von 16°, reichlicher aber in heißem Waſſer auf. Er enthält

1 At. Chinaſäure	2506,3	oder	87,56	} 100
1 At. Kalk . . .	356,0		22,44	
getrockneter chinaſaurer Kalk	2862,3		71,79	
20 At. Waſſer	1124,8		28,21	
kryſtalliſ. chinaſaurer Kalk	3987,1		100,0	

An der Luft verwittert er nicht und verliert ſein Waſſer erſt zwiſchen 100 bis 120°.

In einigen Chinaſorten findet ſich ziemlich viel chinaſaurer Kalk. Um ihn daraus abzuſcheiden, macerirt man die gelbe Chinarinde zwei bis drei Tage lang mit einer hinreichenden Menge Waſſers; man fällt dann durch Kalkmilch das rohe Chinin aus der dekantirten Flüſſigkeit und ſammelt dieſes. Hierauf ſetzt man ein neues Quantum Kalkmilch hin-

zu, ſondert den zweiten Niederſchlag, der Farbſtoff enthält, und ſchüttet ihn als unnütz weg. Die Flüſſigkeit wird nun bis zur Syrupdicke abgedampft, nachdem der überſchüſſige Kalk durch Schwefelſäure geſättigt worden, und an einen kühlen Ort zur Kryſtalliſation hingeſtellt. Nach einigen Tagen findet man den chinaſauren Kalk als kryſtalliniſche Maſſe abgeſetzt, die man nun mit ſehr wenig Waſſer zerrührt und zwiſchen Leinwand oder Papier auspreßt. Man löſt das das Salz wieder auf, um es mit Thierkohle zu kochen, und läßt es aufs Neue kryſtalliſiren.

Die mit Waſſer macerirte Chinarinde enthält noch Chinin, welches man mit angeſäuertem Waſſer ausziehen kann. Wird der Fichtenſplint, wie die Chinarinde behandelt, ſo liefert derſelbe gleichfalls chinaſauren Kalk. Berzelius aber fand nur ½ Prozent darin. Der chinaſaure Kalk läßt ſich auch darſtellen, wenn man die Infuſion zur Trockne abdampft, und den Rückſtand durch Alkohol wieder behandelt, welcher dieſes Salz merklich auflöſt. Das alſo gewonnene Kalkchinat muß auch durch wiederholte Kryſtalliſation erſt völlig gereinigt werden.

Chinaſaure Magneſia. Sie iſt ſehr auflöslich und erſcheint in kryſtalliniſchen Auswüchſen, wenn man die Auflöſung abdampft.

Chinaſaures Kupfer. Das Kupferoxyd bildet mit der Chinaſäure zwei Verbindungen. Um das Neutralſalz zu erhalten, muß man es aus einer etwas ſauren Auflöſung kryſtalliſiren laſſen. Man wäſcht es dann mit etwas kaltem Waſſer ab, und bringt es auf Fließpapier unter eine befeuchtete Glocke. Es iſt blaßblau und enthält nach Baup 10 Atome Waſſer, wovon es zwei wieder durch Verwittern verliert. Es löſt ſich in der 3fachen Gewichtsmenge kalten Waſſers auf und zerſetzt ſich dann, indem ſich ein baſiſches Salz daraus niederſchlägt. Die Wärme beſchleunigt dieſen Effekt.

Das baſiſche chinaſaure Kupfer erhält man, entweder durch Kochen des aufgelöſten Neutralſalzes, oder indem man eine Solution von chinaſaurem Salz in eſſigſaures Kupfer gießt. Schwefelſaures oder ſalpeterſaures Kupfer liefern je-

doch nicht daſſelbe Reſultat. Das baſiſche Chinat erſcheint in ſehr zarten glänzenden Kryſtallen von lebhaftgrüner Farbe. Dieſe ſind luftbeſtändig und brauchen 1150 bis 1200 Th. Waſſer von 18° zur Auflöſung; kochendes Waſſer löſt mehr davon auf und die heiß bereitete Auflöſung ſetzt beim Erkalten wieder Kryſtalle ab. Nach Baup ſind dieſe ein baſiſches Salz, welches 10 Atom Waſſer enthält.

Chinaſaures Blei. Das neutrale Salz kryſtalliſirt in einer äußerſt konzentrirten dicken Flüſſigkeit, ſo daß man nur mit Mühe die Kryſtalle aus derſelben herausnehmen kann. Die nadelförmigen Kryſtalle verlieren bei gelinder Hitze vier Atome Waſſer.

Das baſiſche Salz iſt im Waſſer unlöslich und wird durch doppelte Wahlverwandtſchaft mittelſt baſiſch eſſigſaurem Blei bereitet, das man jedoch nicht im Ueberſchuſſe anwenden darf, denn das baſiſche Chinat löſt ſich darin auf. Dieſes Salz verliert, ſelbſt in feuchter Luft, Waſſer und abſorbirt raſch Kohlenſäure. Es ſcheint bei gleichem Säuregehalt viermal mehr Baſis als das neutrale Chinat zu enthalten.

Chinaſaures Queckſilberoxyd. Es kryſtalliſirt nicht, und liefert beim Abdampfen eine röthlich gelbe, wenig lösliche Maſſe, welche ein ſchon etwas verändertes Salz zu ſeyn ſcheint.

Chinaſaures Silber. Es iſt ein waſſerfreies Salz, wenn es unter dem Rezipienten der Luftpumpe oder bei gelinder Wärme im Dunkeln abgedunſtet wird; über dem Feuer ſchmilzt es bald und bläht ſich dann auf, indem viel Gas ſich entbindet, und zuletzt ein Silberrückſtand bleibt. Dem Lichte ausgeſetzt, ſchwärzt es ſich ſchnell; die Kryſtalle ſind warzenförmig.

Brenzchinaſäure. (Acide pyroquinique.)

Pelletier und Caventou, Ann. de Chim. et Ph. XV, 341.
Henry und Pliſſon, Journ. de pharm. XV, 393.

3129. Die Brenzchinaſäure findet ſich zum Theil in der wäſſrigen Flüſſigkeit aufgelöſt, welche man durch trockne

Deſtillation der Chinaſäure erhält, und ſetzt ſich daraus theilweiſe wieder an den Gefäßwänden kryſtalliniſch ab. Man löſt dieſe Kryſtalle in ſaurem Waſſer auf, filtrirt und entfärbt die Auflöſung durch Thierkohle, und dampft dann ab. Die Säure kryſtalliſirt beim Erkalten der Auflöſung in divergirenden feinen Nadeln.)

Mit Kali, Natron, Baryt, Kalk und Ammoniak bildet die Säure leichtlösliche Salze. Des brenzchinaſaure Blei und Silber ſind dagegen ſchwerlöslich und die Neutralſalze dieſer beiden Metalle werden durch Brenzchinaſäure etwas gefällt. Die Antimonauflöſung fällt ſie dagegen nicht. Mit den Eiſenſalzen bildet ſie eine ſchöne grüne Verbindung, welche ſehr wenig löslich iſt, und deren Farbe ſchon ſichtbar wird in einer Flüſſigkeit, die nur Spuren jener Salze enthält.

Schleimſäure.

Synon. Milchzuckerſäure. Lat. Acidum mucicum s. sacharolacticum. Franz. Acide mucique, s. muciqueux, Acide sachlactique.

Scheele, Opuscul. II, 111. Trommsdorff, deſſen J. d. Pharm. XVII, 59. u. deſſen neues J. d. Ph. VII, 1, 3. Hermbſtädt, Crell Ann. 1784. 2. 509. Laugier, Gilb. Ann. XLII, 228. Prout, J. de Pharm. XIV, 240. Guerin, Ann. de Ch. et Ph. XLIX, 248.

3130. Die Milchzuckerſäure wird gebildet durch Einwirkung der Salpeterſäure auf verſchiedene Subſtanzen, wie z. B. auf Gummi Tragant, Gummi Baſſora, arabiſches Gummi und Milchzucker. Sein Name erinnert an den Schleim, welchen man mit Gummi verwechſelte, allein die gewöhnlichen Pflanzenſchleime geben keine Schleimſäure. Milchzuckerſäure wird ſie deshalb genannt, weil ſie aus Milchzucker ſehr leicht bereitet werden kann. Auch dieſe Säure wurde von Scheele entdeckt.

Man nimmt auf 1 Th. pulveriſirten Milchzucker 4 bis 5 Th. Salpeterſäure, die man mit der Hälfte ihres Gewichtes Waſſer verdünnt, und bringt alles zuſammen in eine tubulirte Retorte, von der wenigſtens das Drittel leer bleiben muß.

An ihrem Hals bringt man eine tubulirte Vorlage an, um die Säure wieder aufzufangen, welche unverändert übergeht. Man erhitzt nun das Gemenge gelinde, wobei dann ſalpetrigſaures und kohlenſaures Gas ſich entbindet. Hört die Entbindung allmählig auf, ſo läßt man das Feuer ausgehen. Die Schleimſäure ſetzt ſich dann beim Erkalten ab; um ſie zu reinigen, löſt man ſie in Aetzkali auf, welche den unzerſetzten Milchzucker nur ſehr ſchwierig aufnimmt. Hierauf fällt man die Schleimſäure aus dem neu gebildeten Salze mittelſt Salzſäure; das Waſchwaſſer enthält noch Milchzucker.

Statt des Milchzuckers kann man drei Theile arabiſches Gummi anwenden. Da dieſes Kalkſalze enthält und zugleich bei dieſer Reaction auch etwas Oxalſäure gebildet wird, ſo fällt die Schleimſäure mit etwas oxalſaurem Kalk gemengt nieder, von welchem ſie durch Kali ebenfalls wieder geſchieden werden kann. Die Schleimſäure enthält:

12 At. Kohlenſtoff	. . 458,6	oder	34,72
10 At. Waſſerſtoff	. . 62,4		4,72
8 At. Sauerſtoff	. . 800,0		60,56
	1321,0		100,00

Man hat die Bildung der Schleimſäure zu erklären geſucht, allein man konnte es nicht, ohne die Formeln des Milchzuckers und des arabiſchen Gummis zu verändern. Nach **Berzelius** werden dieſe ausgedrückt durch

$C^{10} H^{8} O^{4} H^{2} O$ Milchzucker

$C^{26} H^{24} O^{12}$ arabiſches Gummi.

Ich meinerſeits wüßte die Bildung der Verbindung $O^{12} H^{10} O^{8}$ nicht anders zu erklären, als indem ich mich auf unbeſtimmte Formeln ſtütze, welche auf eine Menge organiſcher Verbindungen anwendbar wären, denen dieſelben in der That nicht zukommen. Sonach ſind über die Bildung dieſer Säure neue Unterſuchungen anzuſtellen.

Die Schleimſäure ſchmeckt ſchwach ſauer, röthet das Lackmus und knirſcht zwiſchen den Zähnen. Im kalten Waſſer löſt ſie ſich nur wenig auf, dagegen etwas mehr im kochenden Waſſer, das $\frac{1}{16}$ ſeines Gewichtes aufnimmt, beim Erkalten aber ſie zum Theil wieder in kleinen Kryſtallen abſetzt.

Im Alkohol ſcheint ſie durchaus unlöslich zu ſeyn. Bei der Deſtillation liefert ſie außer den gewöhnlichen Produkten auch eine eigenthümliche Säure.

Die Schleimſäure und Salpeterſäure reagiren auch auf einander, wenn beide konzentrirt angewendet und erhitzt werden. Es erzeugt ſich eine kohlige, ſchwarze und glänzende Subſtanz. Wird ſie mit Kali bis auf 200° erhitzt, ſo entbindet ſich Waſſerſtoff und es entſteht oxalſaures und eſſigſaures Kali. Das mit Schleimſäure geſättigte Waſſer giebt mit Baryt-, Strontian- und Kalkwaſſer Niederſchläge, welche in einem Überſchuß von Säure ſich wieder auflöſen.

Man ſucht zuweilen Schleimſäure zu erzeugen, um Stoffe zu erkennen, welche durch Einwirkung der Salpeterſäure dieſe Säure liefern, beſonders aber um die gewöhnlichen Zuckerarten vom Milchzucker zu unterſcheiden. Bei Anſtellung dieſer Verſuche muß man nicht unbeachtet laſſen, daß die Schleimſäure durch einen Überſchuß von Salpeterſäure zerſtört werden kann.

3131. Schleimſaure Salze oder Mucate (Mucates). Das kohlenſaure Kali oder Natron bildet kleine körnige Kryſtalle, welche im kalten Waſſer ſehr wenig löslich ſind; dagegen löſt kochendes Waſſer $\frac{1}{8}$ ſeines Gewichtes vom erſten und $\frac{1}{5}$ vom zweiten Salze auf. Mit Ausnahme dieſer beiden Salze und des ſchleimſauren Lithions ſind alle ſchleimſauren Metalloxyde im neutralen Zuſtande faſt ganz unlöslich im Waſſer. Dagegen löſen ſie ſich in überſchüſſiger Schleimſäure oder wenigſtens in den ſtarken Säuren auf, welche mit ihren Baſen lösliche Salze bilden können. Es ſcheint jedoch, daß die Löslichkeit der ſchleimſauren Salze in den Säuren nach der Natur des Salzes ſelbſt ſehr verſchieden ſeyn kann. So trübt nach Scheele das mit Schleimſäure geſättigte Waſſer die Nitrate von Blei, Queckſilber und Silber, ſo wie das Chlorblei, giebt aber keinen Niederſchlag mit den Magneſia- und Thonerdeſalzen und eben ſo wenig mit den Sulphaten des Mangans, Eiſens, Zinks oder Kupfers.

Das Baryt-, Strontian- und Kalkwaſſer zerſetzen die Auflöſungen der ſchleimſauren Salze, indem ſie ſich ihrer

Säure bemächtigen und flockige Niederſchläge bilden. Die Säuren fällen daraus die Schleimſäure als Hydrat.

Die Mucate zerſetzen ſich im Feuer, indem ſie die gewöhnlichen Produkte liefern und einen eigenthümlichen Geruch verbreiten, ähnlich demjenigen, welcher ſich unter gleichen Umſtänden aus den weinſteinſauren Salzen entwickelt.

Schleimſaures Blei. Alle neutralen Bleiauflöſungen liefern mit aufgelöſter Schleimſäure oder einem ſchleimſauren Salz ein weißes, im Waſſer unlösliches Pulver, welches ſchleimſaures Blei iſt. Ammoniak entzieht ihm einen Theil ſeiner Säure und läßt ein ſchleimartiges baſiſches Salz zurück, welches beim Trocknen die Kohlenſäure der Luft anzieht. Das neutrale ſchleimſaure Blei beſteht aus

1 At. Schleimſäure .	1321,0	oder	48,65
1 At. Bleioxyd . .	1394,6		51,35
1 At. ſchleimſaures Blei .	2715,6		100,00

Brenzſchleimſäure. (Acide pyromucique.)

Scheele, opusc. II, 114. Trommsdorff, deſſen neues Journ. d. Pharm. XVII, 59. Houtou-Labillardière ebendaſ. III, 2, 384. John, Magaz. der Pharm. IX, 292. Bouſſingault, noch nicht veröffentlichte Beobachtungen.

3132. Die Schleimſäure liefert bei der Deſtillation ungefähr $\frac{1}{15}$ ihres Gewichtes Brenzſchleimſäure, von der ein Theil ſich ſublimirt und ein anderer Antheil ſich in der deſtillirten Flüſſigkeit auflöſt. Man löſt das Ganze im Waſſer auf, behandelt es mit thieriſcher Kohle, dampft ab und läßt die konzentrirte Flüſſigkeit kryſtalliſiren. Die Kryſtalle reinigt man durch Sublimation oder durch nochmaliges Kryſtalliſiren im Waſſer.

Die Brenzſchleimſäure hat keinen Geruch und ihr Geſchmack iſt ſehr ſauer. An der Luft iſt ſie unveränderlich. Sie ſchmilzt bei 130° und ſublimirt bei einigen Graden darüber zu flüſſigen Tropfen, welche zu einer kryſtalliniſchen mit ſehr feinen Nadeln bedeckten Maſſe erſtarren. 1 Theil dieſer Säure löſt ſich in 26 Th. kalten und in viel weniger kochenden Waſſers auf, aus welchem beim Erkalten wieder Säure

in länglichen Blättchen anſchießt. Im Alkohol iſt ſie noch leichter löslich. Sie fällt keine Auflöſung der Neutralſalze. Nach Bouſſingault beſteht die Brenzſchleimſäure aus

20 At. Kohlenſtoff	765,2	oder	58,74
6 At. Waſſerſtoff	37,5		2,88
5 At. Sauerſtoff	500,0		38,38
1 At. waſſerfreie Säure	1302,7		100,00

Im freien Zuſtande enthält ſie zwei Atome Waſſer und beſteht demnach aus

20 At. Kohlenſtoff	765,2	oder	54,08
8 At. Waſſerſtoff	50,0		3,53
6 At. Sauerſtoff	600,0		42,39
	1415,2		100,00

Die Brenzſchleimſäure iſt alſo wahrhaft iſomeriſch oder vielleicht ſogar identiſch mit der Brenzmekonſäure. Die waſſerhaltige Säure iſt außerdem auch iſomeriſch mit waſſerfreier Brenzzitronenſäure, allein dieſe Iſomerie bietet wenig Intereſſe dar.

3133. Brenzſchleimſaure Salze. In den neutralen brenzſchleimſauren Salzen beträgt der Sauerſtoffgehalt der Säure das fünffache von dem der Baſis. Die meiſten ſind im Waſſer löslich, alle aber löſen ſich in einem Säureüberſchuſſe auf.

Mit Natron und Kali bildet die Brenzſchleimſäure im Waſſer und Alkohol auflösliche Salze, welche an der Luft zerfließen.

Der brenzſchleimſaure Baryt, Strontian und Kalk ſind im Waſſer auflöslich, nicht aber im Alkohol.

Das brenzſchleimſaure Eiſen- und Manganoxydul ſind ebenfalls löslich; das Eiſenoxyd dagegen iſt unlöslich und gelb von Farbe.

Brenzſchleimſaures Blei iſt löslich und zeigt ein charakteriſtiſches Verhalten, welches zur Erkennung der Brenzſchleimſäure dient. Dampft man nämlich die Auflöſung deſſelben ab, ſo ſondern ſich ölartige Tropfen daraus ab, welche beim Erkalten anfangs klebrig wie Theer, dann hart und zuletzt undurchſichtig und faſt weiß werden. Das baſiſch brenzſchleimſaure Blei iſt im Waſſer faſt ganz unlöslich.

Das brenzſchleimſaure Queckſilberoxydul iſt faſt ganz unlöslich. Das Silberſalz iſt löslich und kryſtalliſirt in kleinen Blättchen; die Auflöſung deſſelben färbt ſich beim Abdampfen braun.

Man ſchlug die brenzſchleimſauren Salze gleich den benzoeſauren und bernſteinſauren Salzen zur Scheidung des Eiſenoxydes vom Manganoxydul vor; da man jedoch gegenwärtig mehrere ſehr genaue Scheidungsmethoden für dieſen Zweck kennt, ſo bietet dieſe Anwendung kein beſonderes Intereſſe mehr dar.

Oxalwaſſerſtoffſäure. (Acide oxalhydrique.)

Guérin-Varry, Ann. de Chim. et Ph. LII, 318. Trommsdorff ebendaſ. LIV, 208.

3134. Bereits früher hatte Scheele beobachtet, daß, wenn man Salpeterſäure auf Zucker einwirken läßt, man eine beſondere Säure erhält, die ſich von der Sauerkleeſäure weſentlich unterſcheidet. Er reihte dieſelbe der damals noch nicht näher unterſuchten Aepfelſäure an, und nannte ſie künſtlich erzeugte Aepfelſäure. Jüngſt haben nun Trommsdorff und Guerin gezeigt, daß dieſe Säure von der Aepfelſäure wohl unterſchieden werden muß, und Guerin gab ihr daher den Namen Oxalwaſſerſtoffſäure.

Dieſe Säure kennt man nicht im waſſerfreien Zuſtand. Entzieht man ihr auch möglichſt viel Waſſer, ſo hat ſie doch noch die Konſiſtenz eines dicken Syrups und iſt farb- und geruchlos. Sie ſchmeckt ganz ähnlich wie die Sauerkleeſäure und hat bei 20° ein ſpezif. Gew. von 1,415. Im Waſſer und Alkohol löſt ſie ſich in jedem Verhältniß auf, iſt aber ſowohl im kalten als kochenden Aether ſehr wenig löslich. Das Terpentinöl löſt ſie in der Kälte nicht auf, ertheilt ihr aber eine mehr ſyrupartige Konſiſtenz; kochend löſt es nur äußerſt wenig davon auf.

Dieſe Säure iſt äußerſt zerfließlich. Sättigt ſie ſich an der Luft mit Waſſer, ſo vermindert ſich ihr ſpez. Gewicht auf 1,375, und dann kocht ſie bei 106°.

Die Oxalwaſſerſtoffſäure fällt das Kalk-, Strontian- und Barytwaſſer; die Niederſchläge werden durch einen leichten Säureüberſchuß wieder aufgelöſt. Sie hat dieſe Eigenſchaft mit der Weinſteinſäure gemein, von der ſie ſich dadurch unterſcheidet, daß ſie nicht wie dieſe eine konzentr. Auflöſung von Kali oder einem Salze dieſer Baſis fällt. Mit Aepfelſäure kann ſie nicht verwechſelt werden, weil dieſe mit den genannten drei Baſen keine Niederſchläge giebt.

Das baſiſch- und neutrale eſſigſaure und das ſalpeterſaure Blei, ebenſo wie das ſalpeterſaure Silber werden durch dieſe Säure in voluminöſen farbloſen Flocken gefällt. Zink und Eiſen löſt ſie unter Waſſerſtoffentbindung auf. Auf Zinn dagegen wirkt ſie weder in der Wärme noch bei gewöhnlicher Temperatur.

Setzt man eine konzentrirte Auflöſung dieſer Säure mehrere Monate der feuchten Luft aus, ſo erleidet ſie keine Veränderung; iſt aber die Auflöſung mit Waſſer verdünnt, ſo bedeckt ſie ſich nach wenigen Tagen mit Schimmel.

Die in den zur Analyſe verwendeten Blei- und Zinkſalzen befindliche Oxalwaſſerſtoffſäure iſt nach Guérin zuſammengeſetzt aus

8 At. Kohlenſtoff	.	306,0	oder 32,4
6 At. Waſſerſtoff	.	37,5	3,9
6 At. Sauerſtoff	.	600,0	63,7
		943,5	100,0

Die waſſerhaltige Säure enthält außerdem ein Atom Waſſer oder 5,6 Proz.

Aus den Unterſuchungen, welche Guérin über dieſe Säure angeſtellt hat, geht hervor, daß dieſelbe mit der Aepfelſäure gar nichts gemein hat. Der ihr gegebene Name ſollte nicht länger beibehalten werden, da er eine nahe Beziehung zur Oxalſäure ausdrückt, die wahrſcheinlich gar nicht exiſtirt. Der Name ſoll an Oxalſäure und Waſſerſtoff erinnern; nun aber hat man, wenn $C^8 H^6 O^6$ in H^6 und $C^8 O^6$ zerſetzt wird, in $C^8 O^6$ zwar eine mit der Oxalſäure iſomeriſche Verbindung, aber nicht Oxalſäure ſelbſt. Drückt man übrigens die waſſerfreie Säure durch die Formel $C^8 H^6 O^6$ und die waſſerhaltige Säure durch $C^{16} H^{12} O^{12} H^2 O$ aus, ſo

iſt es ſehr wahrſcheinlich, daß dieſe Anomalie nur davon herrührt, daß die Formel der waſſerfreien Säure ſelbſt nicht ganz richtig iſt.

Bringt man einen Theil Oxalwaſſerſtoffſäure mit drei Theilen Salpeterſäure in eine Flaſche, und läßt ſie einen Monat lang in gewöhnlicher Temperatur ſtehen, wobei man jedoch täglich umſchütteln muß, ſo erhält man nach Verlauf dieſer Zeit viel kryſtalliſirte Oxalſäure. Dabei findet Entbindung von Stickſtoff und Kohlenſäure ſtatt.

In der Wärme mit Salpeterſäure behandelt, verwandelt ſie ſich in Sauerkleeſäure und Kohlenſäure. Mit einem Theil konzentrirter Schwefelſäure erhitzt, welche mit dem gleichen Gewichte Waſſer verdünt worden, giebt ſie Kohlenſäure und ſchwefliche Säure.

Durch gemeinſchaftliche Einwirkung der Schwefelſäure und des Manganüberoxydes bei gelinder Wärme, verwandelt ſie ſich in Ameiſenſäure.

Die Salzſäure wirkt in der Kälte gar nicht auf die Oxalwaſſerſtoffſäure; in der Wärme wird die Flüſſigkeit gelb, ohne daß ſich ein Gas entbindet.

Bei 106° fängt ſie an gelb zu werden und erleidet eine Veränderung. In einem Deſtillirapparat erhitzt, bläht ſie ſich bedeutend auf und liefert alle Produkte, die man durch Deſtillation organiſcher ſtickſtofffreier Subſtanzen erhält. Die in der Retorte bleibende Kohle iſt ſehr voluminös und läßt ſich ſchwer einäſchern. Sehr wahrſcheinlich iſt es übrigens, daß die Oxalwaſſerſtoffſäure eine eigenthümliche Brenzſäure geben würde.

Um dieſe Säure zu bereiten, miſcht Guérin einen Theil arabiſches Gummi mit zwei Theilen Salpeterſäure, welche mit der Hälfte ihres Gewichtes Waſſer verdünnt wird, giebt dann das Gemenge in eine viermal größere Retorte, als deſſen Volum es erfordert und bringt mit derſelben einen tubulirten Glasballon in Verbindung. Man erhitzt allmählig bis ſich endlich das Gummi aufgelöſt hat, und ſobald man ſalpetrigſaure Dämpfe bemerkt, zieht man das Feuer weg; es entbindet ſich dann ſehr viel Stickſtoffoxyd. Sobald die Gasentbindung aufgehört hat, erhält man die Flüſſigkeit noch eine

Stunde lang im Kochen, verdünnt ſie dann mit der vierfachen Menge Waſſers und gießt ſo viel Ammoniak hinzu, bis ſie gänzlich geſättigt iſt. Hierauf wird ſie mit einer Auflöſung von ſalpeterſaurem Kalk verſetzt, um die Sauerkleeſäure zu fällen, die ſich faſt immer nur in geringer Quantität erzeugt. Die röthlich gelbe Flüſſigkeit wird, nachdem ſie filtrirt worden, durch eſſigſaures Blei gefällt. Der Niederſchlag wird dann auf ein Filter gebracht und ſo lange ausgewaſchen, bis die durchlaufende Flüſſigkeit ſich nicht mehr durch Schwefelwaſſerſtoff ſchwarz färbt. Dieſer Niederſchlag wird hierauf durch einen Strom dieſes Gaſes, welcher zuvor gewaſchen worden, oder auch durch Schwefelſäure zerſetzt, welche mit der 6fachen Menge Waſſers verdünnt wird.

Die alſo erhaltene Säure iſt gelb gefärbt; man dampft ſie bei gelinder Hitze ab. Iſt die Auflöſung hinreichend konzentrirt, ſo neutraliſirt man ſie durch Ammoniak und dampft ſie dann ab, bis ſie zu kryſtalliſiren beginnt. Die Kryſtalle, welche man erhält, erſcheinen ſchwarz, allein man entfärbt ſie durch gereinigte thieriſche Kohle. Die entfärbte Flüſſigkeit wird durch eſſigſaures Blei aufs Neue gefällt und die eben beſchriebene Behandlung wiederholt.

Die ſaure Auflöſung, welche man nun erhält, wird faſt bis zur Syrupdicke abgedampft, dann die Konzentration unter dem Rezipienten der Luftpumpe vollendet. Man muß jedoch dabei Sorge tragen, das Abdampfen nicht zu weit zu treiben, weil ſonſt ein Zeitpunkt eintritt, wo die Säure gelb wird; Guérin glaubt, es trete dann eine beginnende Zerſetzung ein, dieß ſcheint mir aber nicht wahrſcheinlich zu ſeyn. In dieſem konzentrirten Zuſtande enthält der Rückſtand zwei Atome Waſſer in zwei Atomen Säure.

Tauſend Theile arabiſches Gummi, Zucker oder Stärke mit zwei tauſend Th. Salpeterſäure behandelt, geben ungefähr drei Theile Oxalwaſſerſtoffſäure.

Trommsdorff wendet ein Verfahren an, weches dem oben beſchriebenen vorzuziehen iſt. Er behandelt den Zucker mit dem gleichen Gewichte Salpeterſäure von 1,2 ſp. G. Sobald das Gemenge anfängt zu ſieden, zieht man das Feuer

zurück und läßt fortkochen, wobei ſich viel Gas entbindet. Die Flüſſigkeit wird dick und färbt ſich hellgelb.

Man verdünnt ſie mit Waſſer und ſättigt ſie noch warm mit Kreide. Durch Filtriren ſondert man nun den Kreideüberſchuß nebſt dem oxalſauren Kalk von der Flüſſigkeit und dampft dieſe ab, worauf man ſie mit konzentrirtem Weingeiſt miſcht, der den oxalwaſſerſtoffſauren Kalk fällt.

Dieſer wird auf einem Tuch geſammelt, im Waſſer wieder aufgelöſt, mit thieriſcher Kohle behandelt und filtrirt und hierauf durch eſſigſaures Blei zerſetzt. Man erhält nun unlösliches oxalwaſſerſtoffſaures Blei; dieſes wird wiederum durch Schwefelſäure zerſetzt, und liefert ſo freie Oxalwaſſerſtoffſäure. Da dieſelbe gefärbt iſt, ſo muß man ſie durch Natron ſättigen, dieſes Salz mit Thierkohle behandeln, es aufs Neue durch eſſigſaures Blei fällen und aus dem erhaltenen Salz die Säure zuletzt wieder abſcheiden. Auf dieſe Weiſe geben acht Unzen Zucker faſt eine Unze Säure.

3135. Oxalwaſſerſtoffſaure Salze. (Oxalhydrates). Doppeltoxalwaſſerſtoffſaures Ammoniak. Es kryſtalliſirt in durchſichtigen vierſeitigen Säulen, die ſich in zwei Flächen endigen. Es iſt farblos, an der Luft unveränderlich und ſchmeckt ſchwach ſauer. 100 Th. Waſſer löſen bei 15° 1,22 Theile und bei 100° 24,35 Theile auf. Es iſt im kalten Alkohol unlöslich, löſt ſich aber im kochenden auf. Einer Temperatur von 11° ausgeſetzt, wird es gelb und fängt an ſich zu zerſetzen.

Eine Auflöſung von neutralem oxalwaſſerſtoffſaurem Ammoniak der Luft ausgeſetzt, ſetzt Kryſtalle des ſauren Salzes ab.

Das neutrale oxalwaſſerſtoffſaure Ammoniak iſt ſehr löslich und nicht fähig zu kryſtalliſiren.

Oxalwaſſerſtoffſaures Kali. Wenn man die Oxalwaſſerſtoffſäure mit Kalibicarbonat neutraliſirt und die Auflöſung der Luft ausſetzt, ſo bildet ſich ein neutral reagirendes Salz, welches in durchſichtigen ſchiefen und geſchobenen Säulen kryſtalliſirt. Läßt man aber, ſtatt dieſe Säure mit Kalibicarbonat zu neutraliſiren, einen ſehr kleinen Ueberſchuß von Oxalwaſſerſtoffſäure, ſo erhält man ein Salz, wel-

ches in nadelförmigen, durchſichtigen, geſchobenen Säulen kryſtalliſirt und das Lackmus röthet.

Oxalwaſſerſtoffſaures Natron. Die Oxalwaſſerſtoffſäure bildet mit dem Natron ein neutrales und ein ſaures Salz, welche beide nicht kryſtalliſiren wollen.

Oxalwaſſerſtoffſaurer Baryt. Gießt man neutrales oxalwaſſerſtoffſaures Ammoniak oder Kali in eine Chlorbariumauflöſung, wobei man darauf zu achten hat, daß beide Auflöſungen konzentrirt ſind, ſo bildet ſich ein weißer flockiger Niederſchlag, welcher weder ſauer, noch baſiſch reagirt und in viel kaltem Waſſer ſich auflöſt; abgedampft liefert er nur Kruſten. Behandelt man Baryt mit einem kleinen Ueberſchuſſe von Oxalwaſſerſtoffſäure, ſo erhält man bei freiwilliger Verdunſtung einen trocknen Rückſtand, der einer Gummihaut gleicht.

Oxalwaſſerſtoffſaurer Strontian. Das Neutralſalz wird wie das Barytſalz bereitet, und hat auch dieſelben Eigenſchaften; das ſaure Salz kryſtalliſirt in geraden durchſichtigen Säulen, welche kreuzförmig gruppirt ſind.

Oxalwaſſerſtoffſaurer Kalk. Das neutrale Salz wird wie das Barytſalz bereitet; es iſt ſowohl in der Kälte als in der Wärme ſehr wenig löslich und kryſtalliſirt nicht. Das ſaure Salz kryſtalliſirt in durchſichtigen vierſeitigen Säulen.

Anderthalb oxalwaſſerſtoffſaures Zink. Es iſt ein weißes Pulver, welches im kalten Waſſer unlöslich, im kochenden aber ſehr löslich iſt. Die Auflöſung röthet das Lackmus etwas. Es löſt ſich in ſeiner eigenen Säure auf. Man bereitet es, indem man mit Waſſer verdünnte Oxalwaſſerſtoffſäure mit granulirtem Zink erhitzt; es findet dabei eine beträchtliche Waſſerſtoffentbindung ſtatt und das ſaure Salz fällt als weißes Pulver nieder.

Oxalwaſſerſtoffſaures Blei. Dieſes Salz iſt farblos und in einem Ueberſchuſſe ſeiner Säure, im Alkohol und im kalten Waſſer unlöslich. Kochendes Waſſer löſt ſehr wenig davon auf, und ſetzt das aufgelöſte Salz beim Erkalten als zarte Blättchen wieder ab. Es enthält kein Kryſtalliſationswaſſer.

Bei 120° fängt es an ſich zu zerſetzen und wird bei 135° gelb. In dieſer Temperatur bildet es geſchmolzene gelbe Kügelchen; bei 140° werden dieſe Kügelchen roth und endlich bei 150° verändern ſie ſich gänzlich. Erhitzt man ſie in einer Röhre bis zum Verkohlen, ſo geben ſie einen Rückſtand, welcher, wenn er noch heiß mit der Luft in Berührung kommt, glühende Kügelchen liefert, welche Spuren eines dicken Rauches hinterlaſſen.

Oxalwaſſerſtoffſaures Kupfer. Die Säure löſt das Kupfer und leichter noch das Kupferoxyd auf; das bläuliche Salz aber kryſtalliſirt nicht.

Oxalwaſſerſtoffſaures Queckſilber. Das Queckſilberoxyd bildet mit dieſer Säure ein faſt unlösliches weißes Salz, welches das Lackmus röthet.

Humusſäure.

Syn. Ulmin; Ulminſäure; Moderſtoff, Torfmaterie. Franz. Acide ulmique; Ulmine.

Klaproth, Gehlen, neues allg. Journ. d. Chem. IV, 329. Th. Sauſſüre, ebendaſ. IV, 684. Einhof, ebendaſ. VI, 381. Prouſt, Gehlen, Journ. f. Chem. u. Ph. III, 374. Braconnot, ebendaſ. IX, 132, auch Schweigg. Journ. XXVII, 328 und Gilberts Ann. LXIII. 365. Lowitz Ann. de Chim. VI, 15. Berthollet, ebendaſ. VI, 212. Vauquelin, ebendaſ. XXI, 44. Smithson, Journ. d. Ph. LXXVIII, 311. Berzelius, Scherers Ann. VII, 224. Poggend. Ann. XIII, 84. Sprengel, Kaſtners Archiv VII, 163 u. VIII, 145. Zenneck, ebend. XII, 408. Döbereiner. Ann. de Ch. et de Ph. XXIV, 335. Dümenil, Schweigger-Seidel, Journ. LIII, 126. Boullay, Schweigger-Seidel, Journ. LX. 107. Malaguti, noch nicht veröffentlichte Beobachtungen.

5136. Die Bäume und beſonders die Ulmen oder Rüſter, namentlich wenn ſie alt ſind, leiden häufig an einer Krankheit, und zwar vorzüglich unter der Rinde; ſie ſchwitzen dann eine Flüſſigkeit aus, welche allmählig austrocknet und einen Rückſtand hinterläßt, der hauptſächlich aus einer ſchleimigen Subſtanz und aus kohlenſaurem oder eſſigſaurem Kali beſteht. Die Anweſenheit des kohenſauren Kali's und der Einfluß der Luft verändern bald die ausgeſchwitzten Stoffe, und es bil-

det ſich eine braune Subſtanz, die ſich mit Kali verbindet. Dieſe Verbindung wurde an den Ulmen geſammelt und zuerſt durch Vauquelin, ſpäter aber auch von Klaproth unterſucht. Thomſon nannte dieſen Stoff Ulmin, welchen Namen nachher Braconnot auch der braunen kalihaltigen Subſtanz gab, welche er künſtlich erzeugte. Berzelius änderte dieſen Namen in Erdſäure um, weil die Ackerkrumme oder Dammerde mit Alkalien behandelt eine beträchtliche Menge von dieſer Säure liefert.

Die Humusſäure ſcheint ſich unter ſehr verſchiedenen Umſtänden zu bilden. Da man aber die meiſten mit der Humusſäure verwandten Stoffe nicht ſehr ſorgfältig miteinander verglichen und unterſucht hat, ſo iſt es leicht möglich, daß alle dieſe braunen Subſtanzen, welche ſich in den Alkalien auflöſen und durch Säure wieder daraus gefällt werden, nicht identiſch ſind, ſondern mehrere, wirklich verſchiedene Arten bilden.

Dieſe Stoffe, welche man bisher als identiſch betrachtete, bilden ſich übrigens in vielen Fällen, wo vegetabiliſche Subſtanzen dem Einfluſſe der Luft und des Waſſers ausgeſetzt ſind, während zugleich Kali, deſſen Carbonat oder eine andere kräftige Baſis zugegen ſind. Holz und Stroh, ſo wie viele Farbſtoffe, erleiden nach und nach an freier Luft dieſe Veränderung. Dadurch verliert das Holz ſeine Feſtigkeit, und der Dünger liefert unter dieſen Umſtänden viel Humusſäure an Ammoniak gebunden, welches durch Zerſetzung thieriſcher Stoffe gebildet wird. Das rohe Garn ſcheint durch Humusſäure gefärbt zu ſeyn, welche offenbar beim Röſten des Flachſes gebildet wird. Unter dem Waſſer erzeugt ſich dieſe Säure leicht, weil jene Flüſſigkeit beſtändig Luft abſorbirt. Auf dieſe Weiſe verwandeln ſich auch die Pflanzenüberreſte nach und nach in Torf, der faſt ganz aus Humusſäure beſteht. In den Braunkohlen findet ſich ebenfalls Humusſäure, wird aber darin ſtets von bituminöſen Stoffen begleitet. Die kölniſche Umbra, welche eigentlich nur eine Art Torf iſt, das Heideland und die Dammerde beſtehen gröſtentheils aus Humusſäure. Die Stoffe, welche Berzelius Apotheme nannte, ſcheinen gröſtentheils aus humusſauren Verbindungen zu beſtehen. Viele Farbſtoffe verwandeln ſich unter Mitwirkung von Kali,

Natron und Ammoniak oder deren Carbonaten an der Luft ſchnell in eine braune Subſtanz, welche gegen dieſe Baſen die Rolle einer Säure ſpielt. Durch Wärme wird dieſe Umwandlung ſehr beſchleunigt.

Selbſt das Holz, wenn es in einem Tiegel mit Waſſer im Kontakt mit der Luft erhitzt wird, bildet humusſaures Kali und die daraus abgeſchiedene Humusſäure beſitzt nach Braconnot alle Eigenſchaften derjenigen Humusſäure, welche aus den Bäumen ausſchwitzt.

Durch die Wärme verwandeln ſich viele vegetabiliſche Subſtanzen in Humusſäure. Die Kohlenbrände oder das halbverkohlte Holz und der Ruß enthalten ebenfalls viel Humusſäure. Auch in dem rohen Holzeſſig und im gebrannten Zucker ſcheint dieſe Säure vorzukommen.

Die durch Schwefelſäure verkohlten Pflanzenſtoffe beſtehen auch größtentheils aus Humusſäure.

Endlich bildet ſich, wenn man die Verbindungen des Kohlenſtoffs mit Eiſen, namentlich das Roheiſen mit Schwefel- oder Salzſäure behandelt, oft eine braune in Alkalien lösliche Subſtanz, welche ebenfalls Humusſäure zu ſeyn ſcheint.

3137. Dieſe verſchiedenen Verfahrungsarten lieferten aber immer nur eine amorphe Säure; Malaguti ſtellte zuerſt Humusſäure in kryſtalliniſchen Blättchen dar.

Wenn man im Waſſerbad eine Auflöſung von Rohrzucker mit ſehr wenig Salpeterſäure kochen läßt, und zwar in einem Apparat, der ſo eingerichtet iſt, daß der ſich kondenſirende Dampf wieder in den Rezipienten zurückfallen kann; ſo bemerkt man nach fünfſtündigem Kochen, daß die Flüſſigkeit, welche anfangs farblos war, blaßroth geworden iſt, und daß ſich bräunlich gefärbte Humusſäure abgeſetzt hat. Fährt man mit dem Kochen fort, ſo wird die Flüſſigkeit immer dunkler und es ſetzt ſich immer mehr Humusſäure ab. Erhält man die Maſſe ſechzig Stunden im Kochen, ſo zeigt ſich endlich Ameiſenſäure, welche man in namhafter Menge abſcheiden kann.

Stellt man dieſen Verſuch mit Traubenzucker an, ſo erhält man dieſelben Reſultate, nur mit dem Unterſchiede, daß die Humusſäure ſich ſchon nach vier- bis fünfſtündigem Kochen bildet.

Macht man dieſe Verſuche in einer Atmoſphäre von Waſſerſtoff oder Kohlenſäure, ſo bleibt das Reſultat noch daſſelbe, und es ſcheint überhaupt, daß jeder oxygenirende Körper, der langſam auf Traubenzucker einwirkt, daſſelbe Produkt liefert.

Kocht man Traubenzucker mit chromſaurem Kali oder Silberoxyd, ſo bildet ſich Ameiſenſäure und Humusſäure. Das doppelt chromſaure Kali und der Indigo liefern dagegen nur Kohlenſäure.

Nehmen wir die zuerſt von Boullay gelieferte Analyſe der Humusſäure an, welche ſpäter von Fremy und Malaguti mit kryſtalliſirter Säure wiederholt und vollkommen beſtätigt wurde, ſo läßt ſich folgende Theorie aufſtellen, die als Ausdruck dieſer Reaction dient.

2 At. Traubenzucker $C^{24}H^{28}O^{14}$	=	3 At. Ameiſenſäure $C^{12}H^{6}O^{9}$
und 6 At. Sauerſtoff O^{6}		1/5 At. Humusſäure $C^{12}H^{6}O^{5}$
		16 At. Waſſer $H^{16}O^{8}$

Die Humusſäure kann mittelſt kohlenſaurem Kali aus den verſchiedenen Subſtanzen ausgezogen werden, welche oben bereits aufgezählt worden ſind. Braconnot empfiehlt folgendes Verfahren. Man erhitzt in einem Silbertiegel gleiche Theile Holzſägeſpäne oder Lumpen mit Aetzkali und etwas Waſſer, wobei beſtändig umgerührt werden muß. Die Maſſe wird weich und löſt ſich faſt augenblicklich auf, indem ſie ſich ſtark aufbläht. Man nimmt nun den Tiegel vom Feuer und fährt fort umzurühren. Würde man bei abgehaltener Luft operiren, ſo erweicht blos die Holzfaſer ohne Humusſäure zu bilden. Die Maſſe abſorbirt den Sauerſtoff der Luft, um ſich in Humusſäure zu verwandeln. Gießt man eine Säure in humusſaures Kali, ſo wird die Humusſäure gefällt und kann nun auf einem Filter geſammelt werden. Wirkt Kali in der Hitze auf Holz ein, ſo wird, noch ehe die Humusſäurebildung beginnt, eine eigene Verbindung erzeugt, welche noch näher unterſucht werden muß; zugleich entbindet ſich Waſſerſtoffgas.

3138. Die Humusſäure iſt ganz ſchwarzbraun. Getrocknet iſt ſie ſehr ſpröde und bricht leicht in eckige Stückchen. Im Waſſer iſt ſie unlöslich. Aus ihren Auflöſungen in Alka-

lien wird ſie als Hydrat gefällt und löſt ſich dann in 1500 Th. kochenden Waſſers, in 2500 Th. von 15 oder 18° und 6500 Th. Waſſers von 0° auf.

Das kalte Waſſer wird durch die Humusſäure gelb, das kochende aber dunkelbraun gefärbt. In ſalzhaltigem oder ſäuerlichem Waſſer iſt ſie ganz unlöslich. Die Schwefelſäure löſt ſie ſcheinbar ganz unverändert auf, indem ſie ſich ſepiabraun färbt. Durch Waſſer wird ſie aus dieſer Auflöſung wieder gefällt. Lackmus wird durch die Humusſäure geröthet. Bei der Deſtillation liefert ſie ⅓ ihres Gewichtes einer farbloſen wäßrigen Flüſſigkeit, welche Eſſigſäure enthält, ferner ein wenig öliges Liquidum, welche ſich ſowohl in Alkohol als in Alkalien auflöſt, und es bleibt endlich als Rückſtand faſt die Hälfte ihres Gewichtes Kohle von bronzeähnlichem Anſehen.

Nach Braconnot giebt die Humusſäure in einer gemiſchten Auflöſung von Gallusſäure und Gallerte einen braunen ſchweren Niederſchlag, der ſich in überſchüſſiger Gallerte wieder auflöſt. Das mit Humusſäure geſättigte Waſſer wird durch ſalpeterſaures Blei und Silber faſt gänzlich entfärbt, indem ſich braune Niederſchläge bilden. Sie wird auch durch ſalpeterſauren Baryt, ſchwefelſaures Eiſenoxyd und eſſigſaure Thonerde gefällt, wenn das Gemiſch mit dieſen Salzen einige Zeit lang ſtehen bleibt. Kalkwaſſer erzeugt in der Auflöſung der Humusſäure keine Veränderung; das Kalkpulver aber entfärbt ſie größtentheils. Mit Bleioxyd findet eine vollſtändige Entfärbung ſtatt.

Die Humusſäure iſt im Alkohol auflöslich, und bleibt bei freiwilligem Verdunſten deſſelben in kryſtalliniſchen Blättchen zurück.

Die Verſuche, welche Boullay zur Ermittlung der Zuſammenſetzung dieſer Säure anſtellte, ſcheinen mir alles Vertrauen zu verdienen. Nach ihm enthält ein Miſchungsgewicht derſelben

60 At. Kohlenſtoff	2295,6	oder	57,64
30 At. Waſſerſtoff	187,2		4,70
15 At. Sauerſtoff	1500,0		37,56
	3982,8		100,0

Die Humusſäure ſpielt eine wichtige Rolle im Dünger, in der Ackerkrumme und im Heideland. Sie wirkt wahrſcheinlich als kräftiges Düngungsmittel, entweder im freien Zuſtand, oder als lösliches humusſaures Ammoniak, oder ſelbſt als Kalkſalz.

Das humusſaure Ammoniak, welches man bereitet, indem man hydratiſche Humusſäure im Ueberſchuſſe mit Ammoniak digerirt, kann als Tuſchfarbe angewendet werden und giebt verſchiedene Nüancen von Sepiabraun.

Nach Braconnot liefert Flugruß vermöge ſeines Humusſäuregehaltes durch Vermiſchung mit Waſſer und etwas gelöſchtem Kalk ohne Leimzuſatz eine braune Subſtanz, welche in der Tapetenfabrikation als Farbe zum Grundiren angewendet werden kann.

Die löslichen humusſauren Salze können auch als Farbe auf Wolle, Seide und Baumwolle angewendet werden und geben auf den mit Alaun gebeitzten Zungen ein Fahlroth.

Gallertſäure.

Syn. Pektiſche Säure, Pflanzengallerte. Lat. Acidum pecticum. Franz. Acide pectique.

Vauquelin Ann. de Ch. V, 100; VI, 282. Ann. de Ch. et Ph. XLI, 46. Payen, J. de Pharm. X, 390. Braconnot, Schweigg. J. XLIV, 141 und XLV, 400. Guibourt, ebendaſ. XLIV, 136. Santen, Poggend. Ann. IX, 117.

3139. Der Name dieſer Säure bezieht ſich auf die Eigenſchaft derſelben, eine voluminöſe Gallertmaſſe zu bilden, entweder für ſich allein als Hydrat, oder wenn ſie an Baſen gebunden waſſerhaltige Salze bildet. Die Gallertſäure iſt eine farbloſe und geſchmackloſe Gallertmaſſe, die ſchwach ſauer reagirt, im Alkohol unlöslich nnd im Waſſer, beſonders im kalten nur ſehr wenig löslich iſt. Gelinder Hitze ausgeſetzt, trocknet ſie allmählich ein, indem ſie ihr Volum ſehr bedeutend vermindert. Die Säure ſelbſt, ſo wie ihre Salze können eine ungeheure Menge Waſſer zurückhalten, ohne ihren feſten Aggregatzuſtand zu verlieren. Dieſe Eigenſchaft der

Gallertſäure und ihrer auflöslichen Salze wird auch durch die Zugabe von Zucker geſteigert.

Bei der Deſtillation liefert die Gallertſäure viel brenzliches Oel und hinterläßt einen bedeutenden Rückſtand von Kohle. Ammoniakaliſche Produkte entwickeln ſich nicht, was beweiſt, daß ſie keinen Stickſtoff enthält. Durch Schwefelſäure wird die Gallertſäure geſchwärzt unter Entbindung von ſchweflichter Säure; die Salpeterſäure verwandelt ſie in Sauerkleeſäure und Schleimſäure. Schmelzendes Kali erzeugt ebenfalls Sauerkleeſäure. Die Auflöſung der kohlenſauren Alkalien wird bei gelinder Erwärmung ſehr leicht durch die Gallertſäure zerſetzt, wobei ſich Kohlenſäure entbindet.

In den Pflanzen exiſtiren zwei Subſtanzen, welche beide die Grundlage aller Gallertarten bilden, die aus den verſchiedenen Theilen der Pflanzen ausgezogen werden können.

Die eine dieſer Subſtanzen iſt die Gallertſäure, welche ſich nach Braconnot in den Runkelrüben, Möhren, gewöhnlichen Rüben, den Wurzelknollen der Dahlia und der Erdäpfel finden; ferner in den Wurzeln der Phytolacca, der Skorzoneren, der Gichtroſe, der knolligen Phlomis, des Ampfers und der knolligen Spierſtaude; in den Zwiebeln, in den Blättern und Stängeln der krautartigen Pflanzen; in den Rinden faſt aller Bäume, welche ſie oft ganz farblos liefern, wie z. B. des Hollunders; zuweilen aber auch mit einem rothen Farbſtoff gemengt, wie im Kirſchbaum, Ahorn und der Haſelſtaude; in dem Obſt, als in den Aepfeln, Birnen, Zwetſchgen und den Kukurbitaceen; im Getreide und endlich in den Sägeſpänen.

Die andere Subſtanz wurde von demſelben Chemiker Pektin genannt. Sie exiſtirt in den Stachelbeeren und in den meiſten Früchten, ſo wie in den Rinden faſt aller Bäume. Selten iſt irgend ein Pflanzentheil ganz frei von der einen oder andern dieſer beiden Subſtanzen. Das Pectin kann ſehr leicht in Gallertſäure übergehen, namentlich bewirken die Alkalien dieſe Umwandlung augenblicklich. Da man das Pectin erſt nach der Gallertſäure kennen gelernt hat, ſo iſt es nicht unwahrſcheinlich, daß viele Pflanzen oder Pflanzentheile, in welchen man dieſe Säure zu finden glaubte, viel-

leicht nur Pectin enthalten. Jedenfalls heiſcht die nahe Beziehung, in welcher beide zu einander ſtehen, die gemeinſchaftliche Betrachtung derſelben. Will man die Gallertſäure ganz leicht darſtellen, ſo reibt man die Rüben oder Möhren mit einem Reibeiſen zu Brei; man preßt den Saft aus und wäſcht ihn zuletzt noch mit Waſſer aus, indem man den Brei in einen Sack bringt. Würde man gypshaltiges Waſſer anwenden, ſo bildet ein Theil der Gallertſäure eine im Waſſer oder in kohlenſauren Alkalien unlösliche Verbindung; dieſe aber läßt ſich leicht wieder zerſetzen mittelſt eines kleinen Ueberſchuſſes von kohlenſaurem Natron, welches man dem Waſchwaſſer zugiebt. Iſt der Brei gehörig ausgewaſchen, ſo zerrührt man ihn mit der 6 bis 8fachen Menge Waſſers und ſetzt ungefähr ein Zehntel ſeines Gewichtes kryſtalliſirtes kohlenſaures Natron oder ein Fünfzigſtel Aetzkali zu. Man läßt hierauf die Maſſe eine halbe Stunde kochen, filtrirt dann die kochende Flüſſigkeit und fällt die Gallertſäure mittelſt einer Säure; das Auswaſchen derſelben aber iſt ſehr ſchwierig. Man zerſetzt daher lieber das gallertſaure Alkali durch ſehr mit Waſſer verdünntes Chlorcalcium; das erhaltene unlösliche Kalkpectat wird ausgewaſchen und mit Waſſer gekocht, dem zuvor etwas Salzſäure zugegeben worden, welche das Kalkſalz zerſetzt und die Gallertſäure frei macht. Zuletzt wird die abgeſchiedene Säure noch mit kaltem Waſſer ausgewaſchen.

Die Eigenſchaft der Gallertſäure, von ſelbſt eine Gallerte zu bilden, welche, indem ſie ganz geſchmacklos iſt, ein ſehr beträchtliches Quantum Waſſer zurückhält, macht ſie zu verſchiedenen nützlichen Anwendungen geeignet. Setzt man nämlich zu dieſer Subſtanz wohlſchmeckende Stoffe, ſo liefert ſie ſehr erfriſchende, angenehme Gelées, die ſich ganz zum Genuſſe für Kranke eignen. Wir führen zu dem Ende das von Braconnot zur Bereitung der Gelées aus Gallertſäure gegebene Rezept hier an. Man nimmt 1 Th. gelatinöſe Gallertſäure und 3 Th. deſtillirtes Waſſer, gießt nach und nach ſo viel ſchwache Kali- oder Natronauflöſung zu, bis die Flüſſigkeit ſchwach alkaliſch reagirt; hierauf erhitzt man dieſelbe und fügt drei Theile Zucker hinzu, wovon ein

Theil auf einer Zitrone abgerieben worden, dann noch etwas verdünnte Salzſäure und rührt die Maſſe um, die nun bald eine ſüße, mit Zitroneneſſenz aromatiſirte Gelee liefert. Ganz auf ähnliche Weiſe kann man Vanille-, Orangeblüthen-, Nelken-, Muskat-, Zimmt-, Roſen-Gelee ꝛc. bereiten. Der mit Gewürzen verſetzte Weingeiſt bildet mit gezuckertem gallertſaurem Kali ebenfalls angenehm ſchmeckende Gelees. Die Gallertſäure kann auch zu Limonaden und zu gelatinöſen Konſerven nützlich verwendet werden. Alle dieſe Präparate ſind jedoch dem Schimmeln unterworfen, werden dagegen aber nicht ſauer. Sie laſſen ſich bei allen Vergiftungsfällen als erweichende Gegengifte anwenden. Aus den Eigenſchaften der gallertſauren Salze ergiebt ſich, daß die auflöslichen fähig ſind, die verderbliche Wirkung gewiſſer Mineralgifte und beſonders der Blei-, Kupfer-, Zink-, Spießglanz- oder Queckſilberſalze aufzuheben. Allein ſo wirken ſie nicht bei Vergiftungen durch Aetzſublimat, ſalpeterſaures Silber oder Brechweinſtein, denn die durch dieſe Salze gebildeten Niederſchläge ſind in überſchüſſiger Gallertſäure merklich auflöslich.

Gallertſaure Salze oder Pectate (Pectates.) Gallertſaures Kali, Natron und Ammoniak ſind im Waſſer löslich, allein ſie werden ſelbſt durch Salze im gallertförmigen Zuſtand gefällt, welche gar nicht auf ſie einwirken. Kali und Natron liefern nach Braconnot mit den Auflöſungen derſelben einen aus baſiſchen Pectaten dieſer Baſen beſtehenden Niederſchlag. Das Ammoniak wirkt nicht ſo und kann durch Alkohol aus dem neutralen Pectat abgeſchieden werden. Das neutrale Ammoniakpectat wird durch Trocknen ſauer, und erlangt nachher im Waſſer ſeinen gelatinöſen Zuſtand wieder. Diejenigen Baſen, deren Carbonate im Waſſer unlöslich ſind, bilden auch mit Gallertſäure unlösliche Verbindungen. Das beſte Verfahren, ſie rein darzuſtellen, iſt, wenn man ſie aus neutralem gallertſauren Ammoniak durch doppelte Wahlverwandtſchaft bereitet. Einige dieſer Pectate ſind etwas in den Solutionen gallertſaurer Alkalien auflöslich, wie z. B. das Antimon- Queckſilber, und Silberpectat, bei gallertſaurem Zink, Blei und Kupfer findet dieß nicht ſtatt.

Gallertſaures Kali. Das neutrale Kalipectat erſcheint nach dem Austrocknen als eine zerſprungene gummiähnliche Maſſe. Es löſt ſich langſam im kalten Waſſer auf und iſt ganz geſchmacklos. Wird es auf eine dunkelrothglühende Platte geworfen, ſo verwandelt es ſich in humusſaures Kali. In noch höherer Temperatur bläht es ſich ſtark auf und hinterläßt dann ein Gemenge von kohlenſaurem Kali und Kohle. Dieſes Salz bildet, wie bereits erwähnt, mit dem Kali ſelbſt wieder ein weniglösliches baſiſches Salz, indem ſeine Auflöſungen durch Kalizuſatz gefällt werden. Daraus erklärt ſich, warum bei Bereitung der Gallertſäure durch Aetzkali, es durchaus erforderlich iſt, einen Kaliüberſchuß zu vermeiden. Das Kalipectat beſteht in 100 Th. aus 85 Gallertſäure und 15 Kali. Das Atomgewicht der Gallertſäure ſcheint demnach 3343 zu ſeyn; da aber dieſes Salz gewiß noch Waſſer enthält, ſo iſt wahrſcheinlich dieſes Gewicht etwas zu groß angenommen.

Gallertſaures Kupfer. Im hydratiſchen Zuſtand ſtellt es ſich in gelatinöſen grünen Klümpchen dar, auf welche weder das kalte oder warme Waſſer, noch die ſchwache Eſſigſäure einwirken. Die verdünnte Salpeterſäure bemächtigt ſich der Baſis und macht die Gallertſäure frei. Auf gleiche Weiſe wirken die übrigen ſtarken Säuren. Aetzkali bemächtigt ſich eines Theils dieſer Säure, indem ſie ein baſiſches Pectat hinterläßt.

Pectin. (Pectine.)

Braconnot, Ann. de Ch. et Ph. XLVII, 266 u. L, 381.

3140. Wir zählen hier, wie bereits erwähnt, eine neutrale Subſtanz auf, welche zu der Gallertſäure in ähnlicher Beziehung ſteht, wie die Kaſtanienſäure zu dem Saponin, oder vielleicht die Stearinſäure zu dem Stearin.

Es würde der organiſchen Chemie ein weſentlicher Dienſt geleiſtet werden, durch eine gründliche Unterſuchung des Pectins und der Gallertſäure, wodurch gezeigt werden könnte, auf welche Weiſe die erſte ſich in die zweite verwandelt;

denn offenbar gehören dieſe beiden Körper einer Gruppe an, welche wahrſcheinlich noch ſich vergrößern dürfte.

Seit langer Zeit ſchon weiß man, daß die Früchte eine gallertartige Subſtanz enthalten, allein deren Eigenſchaften ſind noch nicht näher unterſucht worden. Vauquelin, der ſie in der Rohrcaſſie (Cassia fistula) und in den Tamarinden fand, glaubte in der letzten Zeit, daß ſie ſich nicht weſentlich von der Gallertſäure unterſcheide. John dagegen hielt ſie für identiſch mit dem Baſſorin. Guibourt nannte ein aus dem gegohrenen Safte der Stachelbeeren erhaltenes Produkt Groſſulin, und glaubte es ſey daſſelbe durch eine Veränderung dieſes Saftes erſt entſtanden.

Der gallertähnliche Stoff kann aus allen Früchten mittelſt Weingeiſt ausgeſchieden werden, der denſelben in Gallertform fällt. Man erhält aber z. B. aus friſch ausgepreßten Stachelbeeren nur ein geringes Quantum, wenn man den Weingeiſt ſpart; läßt man aber das Gemenge einen oder zwei Tage ruhig ſtehen, ſo gerinnt alle darin enthaltene ſchleimige Subſtanz zu einer zitternden Gallertmaſſe, welche nur allmählig ausgedrückt und mit verdünntem Weingeiſt gewaſchen werden darf, um den Gallertſtoff ziemlich rein zu liefern.

Getrocknet erſcheint er in durchſcheinenden häutigen Stücken, welche der Hauſenblaſe ſehr ähnlich ſind. Wird die alſo getrocknete Gallerte in die ungefähr huntertfache Menge kaltes Waſſer gelegt, ſo ſchwillt ſie allmählig auſſerordentlich auf, und wird zuletzt gänzlich darin aufgelöſt, indem ſie eine gleichartige, dem Stärkekleiſter ähnliche Gallerte bildet, ohne jedoch das Jod blau zu färben.

Kochendes Waſſer ſcheint weniger als kaltes Waſſer auf das getrocknete Pectin einzuwirken. Es löſt ſich bis zu einem gewiſſen Punkte auch in ſehr ſchwachem kochenden Weingeiſt auf. Iſt dieſe Gallertſubſtanz vollkommen gereinigt, ſo röthet ſie das Lackmus nicht. Die klebenden Eigenſchaften des arabiſchen Gummis entbehrt ſie faſt ganz.

Ein Hauptcharakter dieſer Subſtanz iſt, daß ſie gänzlich und faſt augenblicklich ſchon durch die kleinſte Menge eines fixen Alkalis in Gallertſäure verwandelt wird. Auch das

kohlenſaure Kali verwandelt dieſe Subſtanz in Gallertſäure; dagegen entbehren das kohlenſaure Natron, ſo wie das konzentrirte Aetzammoniak dieſe Eigenſchaft.

Setzt man Kali oder Natron im Ueberſchuſſe zu einer Pectinauflöſung, ſo wird dieſe Schleimſubſtanz gänzlich ſogleich als baſiſches Alkali-Pectat gefällt.

Das Kalkwaſſer kann dieſen Gallertſtoff wenigſtens zum Theil in Gallertſäure verwandeln.

Durch die auflöslichen Baryt- und Strontianſalze, durch eſſigſaures Blei, ſalpeterſaures Kupfer und Queckſilber, ſchwefelſaures Nickel und endlich durch Chlorkobalt wird das Pectin als eine Gallertmaſſe gefällt, welche ſich in verdünnter Salpeterſäure auflöſt. Galläpfelaufguß verändert ſie dagegen nicht.

Der trocknen Deſtillation unterworfen liefert ſie, ohne zu ſchmelzen, Brenzöl und ein ſaures Produkt, in welchem Braconnot kein Ammoniak fand.

Es bleibt als Rückſtand viel Kohle, welche beim Verbrennen eine gelbliche Aſche liefert, die aus kohlenſaurem und ſchwefelſaurem Kalk, Eiſenoxyd und phosphorſaurem Kalk beſteht.

Wird das Pectin durch Salpeterſäure behandelt, ſo liefert es Schleimſäure und Oxalſäure, aber kaum Spuren von Bittergelb.

Wird Salzſäure mit einer Auflöſung dieſer ſchleimigen Subſtanz erhitzt, ſo färbt ſich die Flüſſigket ſchön roth und es bildet ſich ein flockiger rother Körper, der in Ammoniak unauflöslich iſt.

Braconnot fand dieſe Subſtanz, die er näher unterſuchte und Pectin nannte, in den Pflaumen, Aepfeln, Aprikoſen und andern Früchten. Noch iſt keine Analyſe davon geliefert worden, welche übrigens ein großes Intereſſe darbieten würde. Man müßte verſuchen, ob dieſe Subſtanz ſich mit Bleioxyd verbinden könnte, denn es wäre möglich, daß dieſes Oxyd ſich mit dem Körper verbände, ohne daß er wie durch Kali und Natron in Gallertſäure verwandelt würde. Die ſo leichte Verwandlung des Pectins in Gallertſäure läßt vermuthen, daß das Pectin nur eine iſomeriſche Modifikation

erleidet, oder daß es vielleicht nur Waſſer verliert oder aufnimmt. Uebrigens wäre es auch möglich, daß ſich ſogar noch ein neuer Körper bildet, welcher der Aufmerkſamkeit des Hrn. Braconnot entgangen wäre. Es würde alſo, wie bereits oben erwähnt worden, das Pectin zur Gallertſäure wie Stearin zur Stearinſäure ſich verhalten.

Caincaſäure. (Acide cahincique.)

François, Caventou und Pelletier, Journ. de Pharm. XVI, 465. Liebig, Ann. de Ch. et Ph. XLVII, 186.

3141. Dieſe Säure wurde erſt neuerdings in der Rinde der Caincawurzel entdeckt, welche einer braſilianiſchen Pflanze aus der Familie der Rubiaceen angehört, und welche die Eingebornen gegen die Wechſelfieber, Waſſerſucht und in einigen andern Krankheiten anwenden. Nachdem die Wurzel durch Alkohol ausgezogen und die Flüſſigkeit zur Trockne abgedampft worden, löſt man den Rückſtand in Waſſer auf und fällt durch Kalk, bis die Auflöſung keinen bittern Geſchmack mehr zeigt; das erhaltene Kalkſalz, welches ſich abſetzt, wird durch Sauerkleeſäure zerſetzt und liefert nun die Caincaſäure, welche durch wiederholtes Umkryſtalliſiren gereinigt wird.

Man kann dieſe Säure auch auf kürzerem Wege darſtellen, indem man Salzſäure oder Eſſigſäure tropfenweiſe einem wäßrigen Dekokt der Caincawurzel zuſetzt. Die Caincaſäure ſetzt ſich nach einigen Tagen langſam in kleinen Kryſtallen ab; ſie iſt jedoch ſehr gefärbt und die Auflöſung hält immer noch eine beträchtliche Menge davon zurück und zwar mit Hülfe des vorhandenen Farbſtoffs.

Die Caincaſäure löſt ſich nur in dem 600fachen Gewichte Waſſers, und beinahe in derſelben Menge Schwefeläther auf. Im Alkohol dagegen iſt ſie ſehr löslich und die warm geſättigte Auflöſung liefert beim Erkalten Kryſtalle, die als weiße, feine roſenförmig gruppirte Nadeln erſcheinen, welche ganz geruchlos ſind. Anfangs ſcheint ſie ganz geſchmacklos zu ſeyn, ſchmeckt aber hintennach ſehr bitter. Bei 100° verliert ſie etwas von ihrem Kryſtallwaſſer; wird ſie aber

in einer Glasröhre über der Weingeiſtlampe geſchmolzen, ſo erweicht ſie und verkohlt ſich, indem ein weißer Rauch fortgeht, während zugleich eine fein kryſtalliniſche feſte Maſſe ſich abſetzt. Die ſublimirten Produkte ſchmecken nicht mehr bitter und enthalten kein Ammoniak.

Die Schwefelſäure löſt die Caincaſäure auf und verkohlt ſie ſogleich. Die Salzſäure bewirkt ebenfalls eine Auflöſung, erſtarrt aber ſogleich wieder damit zu einer gallertartigen Maſſe, welche ſich im Waſſer in weiße durchſcheinende Flocken verwandelt, während der bittere Geſchmack gänzlich verſchwindet. Auf gleiche Weiſe verhält ſich die Salpeterſäure, und erzeugt bei ſehr lange fortgeſetzter Einwirkung eine gelbe bittere Subſtanz, ohne eine Spur von Sauerkleeſäure. Im verdünnten Zuſtand löſt ſowohl die Salzſäure als die Salpeterſäure kaum eine Spur von Caincaſänre auf. Die konzentrirte Eſſigſäure löſt ſie ſchon in der Kälte auf und verwandelt ſie unter Mitwirkung der Wärme in eine geſchmackloſe gelatinöſe Maſſe.

Mit Kali, Ammoniak, Baryt und Kalk bildet die Caincaſäure neutrale, im Waſſer nnd Alkohol lösliche Salze. Die ſtarken Säuren fällen daraus die Säure wieder; ihre wäßrigen Auflöſungen kryſtalliſiren nicht. Das Kalkwaſſer bildet in der Auflöſung von neutralem caincaſaurem Kalk einen reichlichen Niederſchlag eines baſiſchen, in kochendem Alkohol löslichen Salzes, woraus es ſich aber beim Erkalten wieder in großen, weißen, ſehr alkaliſchen Flocken abſetzt.

Nach Liebig iſt die Caincaſäure zuſammengeſetzt aus

Kohlenſtoff . .	57,38
Waſſerſtoff .	7,48
Sauerſtoff .	35,14
	100,00

Im kryſtalliſirteu Zuſtand enthält ſie außerdem noch 9 Prozent Waſſer, das ſie bei 100° wieder verliert. Die waſſerhaltige Säure würde demnach zuſammengeſetzt ſeyn aus

15 At. Kohlenſtoff .	57,4
12 At. Waſſerſtoff .	7,5
3,5 At. Sauerſtoff .	35,0
	99,9

Das Atomgewicht dieſer Säure iſt noch unbekannt; ſie muß daher noch näher unterſucht werden. Nächſt der Analyſe ſelbſt, die noch wiederholt werden ſollte, müßte auch der kryſtalliniſche Sublimat, welchen ſie in der Hitze liefert und der eine neue Brenzſäure zu ſeyn ſcheint, näher unterſucht werden. Auſſerdem wäre auch die Beſchaffenheit und die Erzeugungsart der, bei Behandlung der Caincaſäure mit ſtarken Säuren, ſich bildenden Gallerte ſorgfältig zu ſtudiren. Man weiß blos, daß ſie weiß, ſtyptiſch, unkryſtalliſirbar und unlöslich im Waſſer iſt; ſie löſt ſich in den Alkalien auf und durch Säure wird daraus wieder eine der Gallertſäure ähnliche Gallertſubſtanz gefällt, die aber in Alkohol löslich iſt, wodurch ſich beide Körper unterſcheiden. Zum Schluß bemerken wir noch, daß die Caincaſäure einige Ähnlichkeit, ſowohl hinſichtlich ihrer Eigenſchaften als ihrer Zuſammenſetzung nach, zu haben ſcheint.

Strychnosſäure.

Synon. Igaſurſäure. Lat. Acidum strychnicum. Franz. Acide strychnique.

Pelletier und Caventou, Ann. de Ch. et Ph. X, 169.

3142. Dieſe Säure, welche in ſehr naher Beziehung zur Aepfelſäure ſteht, wurde von Pelletier und Caventou entdeckt, welche ſie in verſchiedenen Strychnosarten fanden, wie z. B. in den St. Ignatzbohnen, den Brechnüſſen (nux vomica) und dem Schlangenholze. Anfangs wurde ſie Igaſurſäure genannt von dem malayſchen Namen der St. Ignatzbohnen. Caventou ſchlug erſt ſpäter vor, ihr den paſſendern Namen Strychnosſäure zu geben.

Um dieſe Säure darzuſtellen zieht man die St. Ignatzbohne oder die Brechnüſſe mit Schwefeläther aus, behandelt ſie hierauf mit Alkohol und dampft die Weingeiſtlöſung ab; zum Rückſtand giebt man Waſſer, filtrirt und digerirt dann die Flüſſigkeit mit Aetzmagneſia. Es bildet nun ein in der Kälte unlösliches Strychnat. Man wäſcht dieſes mit kaltem Waſſer aus, trocknet es hierauf und zieht das Strychnin durch kochenden Alkohol aus demſelben. Die rückſtändige

ſtrychnosſaure Magneſia wird in viel kochendem Waſſer aufgelöſt, ſchnell filtrirt und die Auflöſung mit eſſigſaurem Blei verſetzt; das gefällte ſtrychnosſaure Blei wird durch Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt.

Die durch dieſes Verfahren erhaltene Auflöſung von Strychnosſäure liefert beim Abdampfen einen bräunlichen Syrup, aus welchem die Säure ſich in harten kryſtalliniſchen Körnern abſetzt. Sie ſchmeckt ſehr zuſammenziehend und ſauer und löſt ſich in Waſſer und Alkohol auf.

Strychnosſaure Salze oder Strychnate (Strychnates.) Das ſtrychnosſaure Kali und Natron ſind im Waſſer und Alkohol ſehr löslich. Auch das Barytſtrychnat löſt ſich leicht im Waſſer auf und ſetzt ſich daraus wieder in Geſtalt ſchwammähnlicher Auswüchſe ab, wenn man die Auflöſung abdampft.

Die Eiſen-, Queckſilber- und Silberſalze erleiden durch neutrales ſtrychnosſaures Ammoniak keine Veränderung. Dieſes Salz aber färbt die Kupferſalzlöſungen und nach einiger Zeit bildet ſich daraus ein hellgrüner im Waſſer wenig löslicher Niederſchlag, welchen Pelletier und Caventou als ein charakteriſtiſches Zeichen von der Gegenwart der Strychnosſäure anſehen.

Pilzſäure.

Synon. Lat. Acidum fungicum. Franz. Acide fungique.

Braconnot, Ann. de Chim. et Ph. LXXIX, 265 u. LXXXVII, 237.

3143. Braconnot fand dieſe Säure, welche einige Aehnlichkeit mit der Milchſäure hat, in vielen Pilzen und gewöhnlich mit Kali verbunden.

Kocht man den Saft aus dem Schwamm des Nußbaums, filtrirt und dampft ihn ab und behandelt den Rückſtand mit Weingeiſt, ſo hinterläßt dieſer pilzſaures Kali. Man löſt es im Waſſer auf und erzeugt durch doppelte Wahlverwandtſchaft pilzſaures Blei. Letzteres Salz wird durch Schwefelſäure zerſetzt, welche mit der zehnfachen Menge Waſſers

verdünnt worden. Hierauf ſättigt man die Pilzſäure durch Ammoniak und reinigt dann das erhaltene Salz durch wiederholtes Umkryſtalliſiren. Man verwandelt es nun aufs Neue in pilzſaures Blei und ſcheidet daraus wiederum die Säure, entweder mittelſt verdünnter Schwefelſäure oder durch Schwefelwaſſerſtoffgas ab.

Die Pilzſäure ſchmeckt ſehr ſcharf, kryſtalliſirt nicht und iſt zerfließlich.

Pilzſaure Salze oder Fungate (fungates). Das pilzſaure Kali und Natron ſind im Waſſer ſehr löslich, aber im Alkohol unlöslich und kryſtalliſiren nicht. Das Ammoniakſalz dagegen kryſtalliſirt leicht, wenn es einen Säureüberſchuß enthält, und zwar in 6ſeitigen Säulen, welche in der doppelten Gewichtsmenge Waſſers von 18° auflöslich ſind. Der pilzſaure Baryt, Kalk und das Magneſiafungat kryſtalliſiren. Das Barytſalz erfordert die fünfzehnfache und das Kalkſalz die achtzigfache Waſſermenge zur Auflöſung bei gewöhnlicher Temperatur. Das Thonerde- und Mangan-Fungat trocknen zu gummiähnlichen Maſſen ein. Das pilzſaure Zink kryſtalliſirt in vierſeitigen Säulen. Das Blei- und Silber-Fungat iſt im Waſſer unlöslich, löſt ſich aber in einem Säureüberſchuß leicht auf.

Equiſetſäure. (Acide equisétique.)

Braconnot, Ann. de Ch. et Ph. XXXIX, 10.

3144. Braconnot fand die Equiſetſäure mit Magneſia verbunden nebſt ſehr geringen Mengen von Kali und Kalk in den gewöhnlichen Schachtelhalmen (Equisetum fluviatile). Wahrſcheinlich exiſtirt ſie auch in andern Schachtelhalmarten.

Der ausgepreßte Saft der grünen Schachtelhalme wird zur Syrupsdicke abgedampft und die während der Operation ſich abſetzenden Salze werden herausgenommen. Der erhaltene Syrup wird mit kochendem Alkohol behandelt, und der Rückſtand im Waſſer aufgelöſt; zu der Auflöſung giebt man ſo lange eſſigſauren Baryt, bis ſich kein phosphorſaurer Baryt mehr niederſchlägt. Man ſondert nun die Flüſſigkeit vom Niederſchlage und gießt eſſigſaures Blei hinzu, wodurch ſich unlösliches equiſetſaures Blei bildet, welches

entweder durch Schwefelſäure oder Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt wird. Die ſaure Flüſſigkeit, die man nun bis zur Syrupdicke abraucht, liefert beim Erkalten Kryſtalle von Equiſetſäure. Die kleine Menge des damit gemengten phosphorſauren Baryts und Kalks wird daraus abgeſchieden, indem man ſie in Alkohol auflöſt. Um endlich den Farbſtoff wegzuſchaffen, gießt man zu der wäßrigen Auflöſung der Säure etwas ſalpeterſaures Blei, welches jenen fällt. Die Flüſſigkeit wird hierauf filtrirt und eſſigſaures Blei zugeſetzt, um wieder reines equiſetſaures Blei zu erzeugen. Man darf jetzt nur aus dem ſich niederſchlagenden equiſetſauren Blei die Säure ausſcheiden.

Die Equiſetſäure kryſtalliſirt in ſtrahlenförmig aneinander gruppirten Nadeln, welche luftbeſtändig ſind. Sie ſchmeckt ſauer, jedoch minder ſtark als die Weinſteinſäure. Im Waſſer und Weingeiſt löſt ſie ſich minder leicht auf als dieſe. Wird die wäßrige Auflöſung durch Abdampfen etwas konzentrirt, ſo giebt ſie kryſtalliniſche Kruſten, welche ſich, ſobald man ſie zerbricht, immer wieder erneuern. In der Hitze ſchmilzt ſie anfangs und zerſetzt ſich dann, wobei ein Aufblähen ſtatt findet; es bildet ſich eine ſaure nicht kryſtalliſirbare Flüſſigkeit nebſt etwas brenzlichem Oel.

Equiſetſaure Salze oder Equiſetate (Equisetates). Das equiſetſaure Kali und Natron ſind zerfließlich und kryſtalliſiren nicht; dagegen iſt das Ammoniakequiſetat kryſtalliſirbar. Der equiſetſaure Baryt iſt leicht löslich und wenn die Auflöſung abgedampft wird, hinterläßt er einen weißen emailähnlichen Rückſtand. Die Equiſetate vom Kalk, Magneſia und Zink ſind im Waſſer ſehr löslich und geben beim Abdampfen gummiartige Maſſen, welche an der Luft unveränderlich ſind. Alle hier aufgeführten equiſetſauren Salze ſind im Alkohol unauflöslich. Die Equiſetſäure fällt die Eiſenoxydulſalze nicht, giebt aber mit Eiſenoxydſalzen Niederſchläge. Equiſetſaures Blei und Queckſilberoxydul ſind im Waſſer und in der Eſſigſäure unlöslich, löſen ſich aber in Salpeterſäure auf. Das eſſigſaure Blei und das ſalpeterſaure Queckſilberoxydul bilden mit der wäßrigen Auflöſung der Säure weiße käſige Niederſchläge, welche ſich in einem Ueberſchuſſe von

Salpeterſäure auflöſen. Iſt die Equiſetſäure rein, ſo trübt ſie weder ſalpeterſaures Blei noch Silber, während dieſe Salze aber durch equiſetſaures Kali gefällt werden. Auf gleiche Weiſe verhält ſich Zinnchlorür. Das Kupferequiſetat iſt faſt unlöslich; man erhält es leicht durch doppelte Wahlverwandtſchaft. Wird es aus verdünnten Auflöſungen gefällt, ſo iſt der erhaltene Niederſchlag kryſtalliniſch körnig und ſehr ſchön glänzend bläulich grün.

Unter allen Säuren, welche ich, weil ſie noch nicht hinreichend genau gekannt ſind, ohne beſtimmte Ordnung in dieſem Kapitel hier aufführe, iſt gewiß die Equiſetſäure einer ganz beſondern Aufmerkſamkeit werth. Sie ſteht der Weinſteinſäure oder Chinaſäure ſo nahe, daß eine Analyſe derſelben, die ihre Natur näher beſtimmte, gewiß zu intereſſanten Reſultaten führen würde.

Grünſäure. (Acide verdeux und verdique.)

Runge, Reſultate chemiſcher Unterſuchungen der Cynareen, Eupatorinen, Radiaten ꝛc. Breslau 1828.

3145. Runge fand in vielen Pflanzenfamilien eine Säure, welche er Grünſäure nennt, wegen der Eigenſchaft, ſich an der Luft grün zu färben, indem ſie eine andere mehr ſauerſtoffhaltige Säure bildet. Berzelius ſchlug vor, die erſte dieſer Säuren grünliche Säure (Acide verdeux) zu nennen, und dagegen den Namen Grünſäure derjenigen zu geben, welche durch Abſorption von Sauerſtoff aus der erſteren Säure ſich bildet.

Die grünliche Säure findet ſich in den Cinarocephalen, Eupatorinen, Cichoreen, Valerianeen, Caprifolien und in mehreren Umbelliferen und Plantagineen. Man nimmt hierzu die Wurzel der Scabiosa succisa, die man pulveriſirt, nachdem ſie zuvor von den Faſern befreit und getrocknet worden, und zieht ſie mit Alkohol aus. Die Flüſſigkeit wird konzentrirt und Schwefeläther dazu gegeben. Die hierdurch gefällten Flocken werden im Waſſer wieder aufgelöſt und zu dieſer Auflöſung eſſigſaures Blei gegeben, welches einen Niederſchlag liefert, der durch Schwefelwaſſerſtoff behandelt wird. Die grünliche Säure wird nun frei und bleibt im Waſſer

aufgelöſt, woraus man es durch Abdampfen als gelbe an der Luft unveränderliche Maſſe erhält.

Das grünlichſaure Ammoniak oder jedes andere grünlichſaure Alkali färbt ſich, der Luft ausgeſetzt, nach und nach grün, indem es Sauerſtoff abſorbirt. Die Säuren fällen dann die Grünſäure daraus rothbraun. Die grünlichſauren Salze der zweiten Abtheilung und die der folgenden Abtheilungen ſind gelb.

Alle grünſauren Salze ſind grün und enthalten nach Runges Analyſe einen Antheil Sauerſtoff mehr als die grünlichſauren Salze. Dieſe Thatſachen alle ſind ſo merkwürdig, daß es äußerſt wünſchenswerth wäre, neue und ſorgfältige Unterſuchungen darüber angeſtellt zu ſehen.

Kapitel VII.

Methylen und deſſen Verbindungen.

3146. Die Körper, welche wir nun ſtudiren wollen, beſitzen viele Eigenſchaften, welche ſie dem Ammoniak nahe ſtellen; ſie unterſcheiden ſich weſentlich von den oben betrachteten Säuren, denn ſie ſpielen die Rolle ſehr kräftiger Baſen. Ihre einfachere Miſchung, es ſind nämlich Kohlenwaſſerſtoffe, würde uns berechtigt haben, ſie in dieſem Buche an die Spitze der organiſchen Verbindungen zu ſtellen; in gewiſſer Beziehung würden ſie auch dort eine geeignetere Stelle gefunden haben, denn die nähere Betrachtung derſelben giebt viel Aufſchluß über die Zuſammenſetzung der Säure ſelbſt.

Wir werden zeigen, daß dieſe Kohlenwaſſerſtoffe ſaure Salze bilden, welche alle bekannten Eigenſchaften der organiſchen Säuren beſitzen. In Folge dieſes Vergleichs habe ich ſchon 1828 in meinen Vorleſungen am Collége de France die Anſicht auszuſprechen gewagt, daß die organiſchen Säuren als ſaure Salze betrachtet werden könnten, welche Kohlenwaſſerſtoffe von verſchiedener Miſchung zur Baſis haben. Durch die neuern Verſuche Mitſcherlichs, von denen weiter unten die Rede ſeyn wird, wurde auch dargethan, daß die Benzoeſäure wirklich als ein Bicarbonat des Doppeltkohlenwaſſerſtoffs (494) betrachtet werden kann. Ohne nun gerade dieſe Meinung zu ſchnell anzunehmen, erlaube ich mir doch zu bemerken, daß ſie wenigſtens als Beweis dient, daß ein berühmter Chemiker keinen Grund dazu hatte, dieſe Anſicht, die ich immer noch zu vertheidigen mir getraue, als ungereimt zu erklären. (Berzelius Traité de Chimie V, 18.)

Nach der Anſicht von Berzelius iſt eine organiſche Säure ein Körper, von deſſen Natur man ſich ſchon einen richtigen Begriff machen kann, wenn man bloß die bisher aufgezählten Eigenſchaften derſelben berückſichtigt. Ich bin jedoch anderer Meinung, denn wenn man auch fortfährt die

Säuren wie bisher zu betrachten und man durch ein ſolches Studium derſelben die verſchiedenen Eigenſchaften dieſer Körper genau kennen lernt, ſo muß man doch auch zugeben, daß dieſe Betrachtungsweiſe uns die wahre Natur derſelben nicht enthüllt. Wenn ich eine Meinung hierüber aufſtelle, ſo beabſichtige ich hierdurch, entweder weitere Unterſuchungen zu veranlaſſen, oder auf irgend eine zufällig ſich darbietende Reaction aufmerkſam zu machen, welche früher oder ſpäter vielleicht noch die Frage löſen wird.

Die Kohlenwaſſerſtoffe bilden ſaure Salze, deren Zahl wahrſcheinlich in der Folge noch ſehr beträchtlich ſich vermehren wird, und die nothwendigerweiſe in unmittelbarer Verbindung mit den eigentlichen organiſchen Säuren betrachtet werden müſſen. Man hätte bisher ſchon dieſe Körper zuſammen ſtellen können, ich wollte aber dem angenommenen Klaſſifikationsſyſtem treu bleiben, welches darin beſteht, um ein Radikal alle diejenigen Verbindungen zu gruppiren, welche es bilden kann. Es werden demnach dieſe ſauren Salze hier bei den ihnen entſprechenden neutralen Salze betrachtet werden.

Es iſt hier noch zu erinnern, daß dieſe Subſtanzen in ſolcher Beziehung ſchon im dritten Kapitel dieſes Bandes betrachtet worden ſind, weshalb ich nicht mehr darauf zurückkomme. Ich werde hier dieſe Körper als ſolche beſchreiben, für die ich ſie anſehe, nämlich als Kohlenwaſſerſtoffe, die fähig ſind innige Verbindungen mit den Säuren einzugehen, und die ſonach die Rolle der Mineralbaſen und beſonders die Rolle des Ammoniaks ſpielen.

Dieſe Kohlenwaſſerſtoffe ſind, wie aus folgender Tabelle zu erſehen iſt, hinſichtlich ihrer Zuſammenſetzung merkwürdig:

$C^4 H^4$ Methylen
$C^8 H^8$ Doppelt-Kohlenwaſſerſtoff
$C^{16} H^{16}$ Kohlenwaſſerſtoff.
$C^{20} H^{16}$ Zitren. Zitronenöl.
$C^{40} H^{32}$ Thereben. Terpenthinöl.
$C^{40} H^{16}$ Naphtalen oder Naphtalin.
$C^{60} H^{24}$ Paranaphtalen.
$C^{24} H^{12}$ Benzen oder Benzin.

Die Lücken, welche noch zwiſchen dieſen verſchiedenen Formeln bleiben, ſo wie die vielen Iſomerien, welche ſie darbieten, ſind ein Beweis, daß die Zahl der Kohlenwaſſerſtoffe ſich noch ſehr vermehren wird, und daß ſie eigentlich diejenigen Verbindungen ſind, welche die Grundlage der ganzen organiſchen Chemie bilden werden.

Derjenige Kohlenwaſſerſtoff, welchen wir hier zuerſt betrachten wollen, verdient dieſe Stelle ſowohl hinſichtlich ſeiner einfachen Zuſammenſetzung, als auch wegen der netten Erſcheinungen die er darbietet.

Methylen. (Méthylène.)

Philipp Taylor, Philosophical Journal 1812. Colin, Ann. de Ch. et Ph. XII, 206. Döbereiner, Schweigg. Journ. XXXII. 487. Macaire und Marcet Sohn Bibl. univers. XXIV, 126 u. Schw. J. IL, 548. Liebig, Ann. d. Pharm. V, 25. Dumas und Peligot, Erdmann und Schw. Seidel Journ. f. p. Ch. III, 369.

3147. Die zahlreichen und merkwürdigen Produkte, die ſich bei der Deſtillation des Holzes bilden, wurden in der letzten Zeit durch mehrere Chemiker unterſucht. Unter dieſen Produkten exiſtirt eines, welches man unter den verſchiedenen Namen brenzlicher Holzäther, brenzlicher Holzgeiſt, Holzeſſiggeiſt aufführte. Dumas und Peligot, deren Arbeit wir hier benützen, fanden, daß dieſer Körper alle Eigenſchaften eines wahren Alkohols beſitzt, der mit dem gewöhnlichen Alkohol iſomorph iſt.

Der Holzgeiſt iſt in dem wäßrigen Theil der Deſtillationsprodukte des Holzes enthalten. Nachdem dieſer abgegoſſen worden, um den nicht aufgelöſten Theer abzuſondern, wird er in den Fabriken deſtillirt, um wenigſtens einen Theil des darin aufgelöſten Theers abzuſcheiden. In der zuerſt übergegangenen Flüſſigkeit iſt der Holzgeiſt enthalten. Man ſammelt daher die erſten zehen Liter, welche jedes zur Deſtillation verwendete Hektoliter liefert, und unterwirft dieſes rohe Produkt wiederholten Rektificationen, gerade wie bei der Konzentration des Branntweins. Um die Arbeit abzukürzen, kann man, nachdem die erſte Rectifikation gemacht wor-

den, gebrannten Kalk in das Deſtillirgefäß bringen, der das Waſſer zurückhält, ohne den Holzgeiſt zu verändern.

Das rohe Produkt, ſo wie man es in den Holzeſſigfabriken erhält, wenn ganz auf die gewöhnliche Weiſe gearbeitet wird, enthält flüchtiges Oel, eſſigſaures Ammoniak und eine an der Luft ſehr leicht ſich braun färbende Subſtanz. Alle dieſe Stoffe verſchwinden wenn die Flüſſigkeit gehörig über Kalk rektifizirt wird. Man erſtaunt bei der erſten Deſtillation über die große Menge Ammoniak, welche ſich beim Hinzugeben des Kalkes entbindet.

Der Holzgeiſt iſt rein, wenn er ſich an der Luft nicht mehr färbt, mit Waſſer ſich, ohne trüb zu werden, in allen Verhältniſſen miſcht, mit ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul einen ſchwarzen Niederſchlag bildet und auf die farbigen Reactionspapiere durchaus nicht mehr reagirt. Beſitzt er dieſe Eigenſchaften, ſo kann er nur noch Waſſer enthalten, welches ihm durch Kalk entzogen werden kann.

Da der Siedepunkt des Holzgeiſtes ſehr niedrig iſt, ſo laſſen ſich alle Rektifikationen leicht im Marienbad vornehmen, und es iſt aus dieſem Grunde leicht begreiflich, daß man mittelſt einfacher Deſtillationen faſt alle Subſtanzen abſcheiden kann, welche den Holzgeiſt begleiten; er hält blos noch etwas Waſſer zurück, welches nur durch gebrannten Kalk weggeſchafft werden kann.

Zur Vervollſtändigung dieſer allgemeinen Bemerkungen wollen wir noch die ſpezielle Behandlung eines Quantums Säure anführen, wie ſolche in der Holzeſſigfabrik zu Choiſy-le-Roi vorgenommen worden. Es wurden nämlich über freiem Feuer 4 Hektoliter gehörig dekantirte Säure deſtillirt, und davon ungefähr 30 Liter der zuerſt kondenſirten Produkte aufgefangen. Dieſe Flüſſigkeit war ſehr ſauer und zeigte Null auf dem Aräometer. Sie war gelblich, etwas trüb und hatte kein freies Oel.

Als ſie mit gelöſchtem Kalk gemengt wurde, entband ſich viel Ammoniak. Sie wurde hierauf im Marienbad deſtillirt und die erhaltene Flüſſigkeit unmittelbar wieder im Waſſerbad über neuen Kalk abgezozen. Das Produkt dieſer zweiten Rektifikation kochte bei 90° C. und brannte wie ſchwa-

cher Alkohol. Nach einigen Tagen hatte dieſe Flüſſigkeit ein rothbraunes Pulver abgeſetzt, welches man entfernte.

Da dieſes Liquidum noch viel freies Ammoniak enthielt, ſo wurde ſie mit Schwefelſäure geſättigt, und ſetzte nun ſogleich Theer ab, der ſie trübte. Das Ganze wurde nun aufs Neue im Marienbad deſtillirt, wobei man das Produkt ungefähr in zwei Hälften theilte, von denen die erſte bei 70° und die zweite bei 80° kochte; beide wurden durch Waſſer getrübt.

Zwei Rektifikationen mit einem Gewichte Aetzkalkpulver, welches dem der Flüſſigkeit gleich kam, lieferten nun den reinen Holzgeiſt. Aus dieſem Verſuche kann man nun ſchließen, daß die wäßrigen Deſtillationsprodukte des Holzes faſt ein Prozent Holzgeiſt enthalten, denn bei einem Verſuch, bei welchem ſtarker Verluſt ſtatt fand, wurde ungefähr $\frac{1}{200}$ davon erhalten.

Dieſes Verhältniß wird ſich noch am genauſten durch ähnliche Proben ausmitteln laſſen, wie diejenigen ſind, deren man ſich zur Prüfung des Alkoholgehaltes der Weine bedient; allein man weiß, daß die Reſultate variiren nach den verſchiedenen Umſtänden, unter welchen die Deſtillation vorgenommen wird.

Offenbar wird hierzu der Apparat von Cellier-Blumenthal zur Rektifikation dieſes Geiſtes am vortheilhafteſten anzuwenden ſeyn, indem er die verſchiedenen oben beſchriebenen Behandlungen wahrſcheinlich entbehrlich machen wird.

In Ermanglung eines ſolchen Apparats kann man ſich jedoch mit einer gewöhnlichen Deſtillirblaſe ein reines Produkt verſchaffen, wenn man das angegebene Verfahren befolgt, oder wenigſtens doch auf ähnliche Weiſe operirt. Die Folge wird lehren, ob der Holzgeiſt in Frankreich als ein Handelsprodukt betrachtet zu werden verdient, und ob es ſich verlohnt, zur Rektifikation deſſelben ſich ſo einzurichten, wie man dieß behufs der Weindeſtillation thut.

Die Entdeckung des Holzgeiſtes verdanken wir Philipp Taylor. Er fand ihn 1812, machte aber ſeine Betrachtungen hierüber erſt im Jahre 1822 gelegentlich in einem Briefe an die Redaktion des Philosophical Journal bekannt.

3148. Wir betrachten den Holzgeiſt als ein Bihydrat des Methylens. Den Namen Methylen, der von methy und yle, Holz und Wein abgeleitet wurde, gab man einem Radikal, deſſen Annahme unvermeidlich iſt, wenn man alle die im Folgenden noch zu beſchreibenden Verbindungen einer gemeinſchaftlichen Theorie unterordnen will. Dieſes Radikal iſt ein Kohlenwaſſerſtoff und zwar der einfachſte von allen, denn in jedem Volum enthält er ein Volum von jedem ſeiner Elemente, wonach er zuſammengeſetzt wäre aus

4 At. Kohlenſtoff	=	153,05	oder 85,95
4 At. Waſſerſtoff	=	25,00	14,05
		178,05	100,00

Das Methylen, der Doppeltkohlenwaſſerſtoff und der Kohlenſtoffwaſſerſtoff Faraday's würden ſonach drei iſomeriſche Körper ſeyn, in welchen die Zahl der Elementaratome je durch Verdopplung zunimmt, indem das erſte C H, der zweite $C^2 H^2$ und der dritte $C^4 H^4$ enthält.

Man hat das Methylen zwar noch nicht aus den erwähnten Stoffen rein darſtellen können, allein offenbar iſt dieſes Gas von mehreren Chemikern, welche die aus der Zerſetzung organiſcher Körper erzeugten Gaſe näher unterſucht haben, bemerkt worden. Es iſt auch ein Gegenſtand, welcher wohl verdiente aufs Neue unterſucht zu werden.

3149. Methylen-Bihydrat oder Holzgeiſt. Der Holzgeiſt iſt ein farbloſes leichtflüſſiges Liquidum von eigenthümlichem Geruche, der zugleich an den Weingeiſt und Eſſigäther erinnert. Er brennt faſt ganz wie Alkohol und kocht bei 66,5° unter einem Luftdrucke von 0,761 Meter. Seine Tenſion iſt ſehr groß und das ſpez. Gewicht bei 20° Temp. gleich 0,798, d. h. es iſt dem des reinen Alkohols beinahe gleich.

Im faſt reinen Zuſtand iſt er ſchwierig zu deſtilliren, ſelbſt im Marienbad, wegen der beſtändigen Stöße, welche er erleidet, mag nun die Flüſſigkeit allein oder mit gebranntem Kalk zugleich in der Retorte ſich befinden. Die Rectifikation iſt, wenn der Holzgeiſt ſich dem reinen Zuſtande nähert, nur dann ausführbar, wenn man 30—40 Grammen Queckſilber in die Retorte giebt. Dieſes Metall vertheilt die

Wärme regelmäßig, dadurch wird das Stoßen vermieden und das Kochen findet gleichförmig ſtatt.

Die Dichtigkeit ſeines Dampfes beträgt 1,120. Durch die Analyſe erhielt man für ſeine Miſchung folgende Formel:

4 At. Kohlenſtoff	153,05	oder	37,97
8 At. Waſſerſtoff	50,00		12,40
2 At. Sauerſtoff	200,00		49,63
	403, 5		100,00

Die Dichtigkeit des Holzgeiſtdampfes ſtimmt mit dieſer Formel ganz überein, wie aus folgender Formel zu erſehen iſt:

4 Vol. Kohlenſtoff	1,6864
8 Vol. Waſſerſtoff	0,5504
2 Vol. Sauerſtoff	2,2052
	4,4420

$$\frac{4{,}4420}{4} = 1{,}1105$$

Demnach enthält jedes Volum Holzgeiſt ein Volum Kohlenſtoff, zwei Volume Waſſerſtoff und ein halbes Volum Sauerſtoff. Sieht man den Holzgeiſt für ein Methylen-Bihydrat an, ſo würde er ein Volum Waſſerdampf und ein Volum Methylen enthalten, welche beide in ein einziges Volum verdichtet ſind, oder ſonach wäre jenes zuſammengeſetzt aus:

1 At. Methylen	178,05	44,17
4 At. Waſſer	225,00	55,83
	403,05	100,00

Der Holzgeiſt verhält ſich unverändert im Kontakte mit der Luft, wenn er z. B. in einer ſchlecht verkorkten Flaſche ſich befindet; bringt man aber den Holzgeiſtdampf mit Luft und fein zertheiltem Platin oder ſogenanntem Platinſchwarz zuſammen, ſo entwickelt ſich viel Wärme und Ameiſenſäure wird gebildet, während der Weingeiſt unter gleichen Umſtänden, wie bekannt, ſich in Eſſigſäure verwandelt.

Am leichteſten geht dieſer Verſuch, wenn man eine oben offene Glocke auf einem mit deſtillirten Waſſer gefüllten Teller ſtellt. Man vertheilt in einige Schälchen 15—20 Grammen Platinſchwarz und ſtellt den Holzgeiſt in einem gewöhnlichen Kelchglaſe mit dem Platinſchwarz zugleich unter dieſelbe Glocke. Der Holzgeiſtdampf verbreitet ſich nun bald unter der Glocke und die Reaction findet in dem Maaße ſtatt, als das Gemenge von Dampf und Luft mit dem Platinſchwarz in Be-

rührung kommt. Die Dämpfe verdichten ſich nun in Menge an den Wänden der Glocke und rinnen herab in den Teller, wodurch das darauf befindliche Waſſer allmählig ſauer wird. Der Holzgeiſt widerſteht dieſer Art von Oxydation leichter noch als der Alkohol, giebt man aber immer neue Mengen deſſelben in das Glas nach, ſo erhält man doch nach einigen Tagen eine ziemlich ſaure Flüſſigkeit, in der die Ameiſenſäure leicht erkannt wird.

Es iſt jetzt ganz ſicher ausgemittelt, daß der Weingeiſt ſich unter gleichen Umſtänden in Eſſigſäure verwandelt, indem nämlich auf Koſten ſeines Waſſerſtoffs Waſſer gebildet, und gleichzeitig ſoviel Sauerſtoff gebunden wird, als der Waſſerſtoffmenge entſpricht, die er abgegeben hat. Dieſelbe Theorie erklärt auch die Umwandlung des Holzgeiſtes in Ameiſenſäure. Verliert nämlich der Holzgeiſt ſeinen Waſſerſtoff gänzlich bei dieſer Reaction, ſo beträgt der Sauerſtoff, welcher ihn erſetzen muß, genau ſo viel, daß das Methylenbihydrat in waſſerhaltige Ameiſenſäure verwandelt wird, wie es die folgende Formel zeigt

$$C^4H^4, H^4O^2 + O^4 = C^4H^2O^3, H^2O + H^4O^2$$

Es verliert der Holzgeiſt alſo vier Volum Waſſerſtoff und nimmt dagegen 2 Volum Sauerſtoff, welches ganz mit der Subſtitutionstheorie übereinſtimmt.

Wenn man, ſtatt den Holzgeiſt der langſamen Einwirkung der Luft und des Platinſchwarzes auszuſetzen, ihn tropfenweiſe auf dieſes gießt, ſo wird er glühend, gerade wie wenn man mit gewöhnlichem Weingeiſt operirt. In dieſem Falle brennt der Holzgeiſt und erzeugt Kohlenſäure in Menge. Das Platinſchwarz wirkt hier blos entzündend und die Produkte ſind hier ganz dieſelben, welche der Holzgeiſt liefert, wenn er durch irgend ein Mittel an offner Luft entzündet wird. Das Chlor wirkt minder heftig auf den Holzgeiſt als auf den Weingeiſt, denn wenn man Holzgeiſt in eine mit trocknem Chlor gefüllte Flaſche gießt, ſo findet faſt gar keine Erwärmung ſtatt und die Einwirkung geht ſelbſt unter dem Einfluſſe des Sonnenlichtes nur ſehr langſam von Statten.

Läßt man Chlor im Schatten auf den Holzgeiſt einwirken und zwar indem man die Flüſſigkeit gelinde erhitzt, ſo

reagiren beide nur ſchwierig und langſam auf einander. Man muß die Subſtanz ſehr oft in einem Strom von Chlor deſtilliren, ſo daß die Bildung von Salzſäure endlich nicht mehr ſtatt findet.

Durch die Einwirkung des Chlors erhält man zwei ihrer Flüchtigkeit nach ſehr verſchiedene flüſſige Produkte; das minder flüchtige verbindet ſich mit Ammoniak und bildet einen kryſtalliſirbaren Körper.

Deſtillirt man eine Auflöſung von Chlorkalk mit Holzgeiſt, ſo erhält man gewöhnliches Chloroform. Der Verſuch iſt ebenſo leicht als mit Alkohol oder Aceton. Man löſt ein Pfund guten Chlorkalk in Waſſer auf, dekantirt dann die Flüſſigkeit ſorgfältig und giebt ſie mit einer Unze Holzgeiſt in eine Retorte und erhitzt dieſe. Die Reaction beginnt bald und man erhält in dem Rezipienten eine ölige Flüſſigkeit, welche unreines Chloroform iſt. Dieſes wird von dem darüber ſtehenden Waſſer durch Dekantiren getrennt, und nachdem man es hierauf einige Zeit lang mit konzentrirter Schwefelſäure geſchüttelt hat, rektifizirt man es über fein pulveriſirten Ätzbaryt.

Die Säuren wirken auf den Holzgeiſt ganz eigenthümlich ein, wie im Folgenden ausführlich gezeigt werden wird. Die oxydirenden Säuren, wie z. B. die Salpeterſäure, wirken auf den Holzgeiſt, im Vergleich zu der Reaction, welche ſie auf den Weingeiſt üben, nur ſehr ſchwach ein. Man kann ein Gemenge von gewöhnlicher Salpeterſäure und Holzgeiſt miteinander deſtilliren, ohne daß beide auf einander einwirkten, außer gegen Ende der Deſtillation.

Die reine Salpeterſäure hat dagegen in der Wärme eine ſehr lebhafte Wirkung auf dieſen Körper. Es bildet ſich eine Menge ſalpetrigſaurer Dämpfe und viel Ameiſenſäure.

Der Holzgeiſt löſt Kali und Natron auf. Dieſe Auflöſungen verhalten ſich wie diejenigen, welche der Alkohol liefert; ſie färben ſich an der Luft.

Der Baryt übt eine ganz beſondere Wirkung. Höchſt konzentrirter Holzgeiſt erhitzt ſich immer ſtark, wenn man ihn mit dieſer Baſis in Berührung bringt; er löſt ſie auf und bleibt

großentheils mit ihr verbunden. Derjenige Theil, welcher ſich im Waſſerbad davon abdeſtilliren läßt, hat weder Geruch, noch iſt er wie der Holzgeiſt zuſammengeſetzt.

Bringt man eine Auflöſung von Kali in Holzgeiſt mit Schwefelkohlenſtoff zuſammen, ſo bildet ſich ein ähnliches Produkt, wie Zeiſe unter dem Namen Hydroxanthonſäure beſchreibt.

Der Holzgeiſt wirkt auf die Salze als Auflöſungsmittel ungefähr wie der Alkohol; er fällt die ſchwefelſauren Salze aus ihren Auflöſungen. Behandelt man dieſen Körper wie den Alkohol bei Bereitung des Knallſilbers, ſo erhält man wirklich dieſes Präparat, allein weniger als mit Alkohol und ohne lebhafte Reaction.

Der Holzgeiſt löſt die Harze vollkommen auf, und da er flüchtiger als der Alkohol iſt, ſo eignet er ſich ganz vorzüglich zur Bereitung der Firniſſe. Es iſt daher auch kein Zweifel, daß er bei dieſer techniſchen Anwendung den Alkohol meiſt erſetzen wird, beſonders wenn der Preis des letztern bedeutend iſt.

Für ſolche Körper, welche zur Auflöſung ſehr waſſerſtoffhaltige Löſungsmittel bedürfen, eignet ſich der Holzgeiſt weniger als der Alkohol. Dagegen löſt er leichter als dieſer die ſauerſtoffreichen Körper auf. Man kann alſo, indem man das Waſſer, den Holzgeiſt, Alkohol und Äther neben einander ſtellt, ſich einen vollkommen richtigen Begriff von dem Rang und dem Streben eines jeden dieſer Körper machen. Es leuchtet auch ein, daß der Holzgeiſt vortheilhaft bei der Analyſe organiſcher Körper anzuwenden ſeyn wird.

3150. Methylenhydrat. Deſtillirt man ein Gemenge von 1 Theil Holzgeiſt mit 4 Th. konzentrirter Schwefelſäure, ſo treten ganz dieſelben Erſcheinungen auf, welche die Deſtillation eines Gemiſches von Weingeiſt und konzentrirter Schwefelſäure darbietet. Das Gemiſch wird braun und zuletzt ſchwarz, bläht ſich aber nicht ſo ſtark auf, als die mit gewöhnlichem Alkohol bereiteten Gemiſche.

Von dem Augenblick an, wo das Kochen beginnt, bis zu Ende der Reaction entbindet ſich ſehr viel Gas, in welchem man die Anweſenheit der Kohlenſäure und ſchweflichten

Säure leicht entdeckt. Um dieſe beiden Körper wegzuſchaffen, muß man das Gas 24 Stunden lang mit Aetzkaliſtückchen in Berührung laſſen. Zuletzt bleibt dann noch ein nicht ſaures Gas als Rückſtand, das ſich gänzlich im Waſſer auflöſt, einen ätherähnlichen Geruch beſitzt und faſt wie Alkohol brennt. Dieſes Gas, welches man Methylenhydrat genannt hat, verhält ſich zu dem Holzgeiſt gerade wie der Schwefeläther zum Alkohol; es hat nämlich das Methylenbihydrat die Hälfte ſeines Waſſers verloren, um das gasförmige Hydrat zu bilden, gerade wie der Alkohol die Hälfte ſeines Waſſers verloren hat, um den gewöhnlichen Aether zu bilden.

Nach dem Reſultat der eudiometriſchen Analyſen, welche beweiſen, daß dieſes Gas das 3fache ſeines Volums Sauerſtoff erfordert, und ſein doppeltes Volum Kohlenſäure liefert, könnte man verleitet werden, es für Doppeltkohlenwaſſerſtoff zu halten. Berückſichtigt man aber ſein ſpezifiſches Gewicht, welches 1,61 iſt, ſo muß man annehmen, daß das Methylenhydrat wirklich beſteht aus

2 Vol. Kohlenſtoffdampf	0,8432
2 Vol. Waſſerſtoff	0,1376
1 Vol. Waſſerdampf	0,6200
	1,6008

Dieſer bietet ein höchſt ſonderbares Beiſpiel von Iſomerie dar, denn er iſt genau wie der Alkohol zuſammengeſetzt und beſitzt auch genau deſſen Dichtigkeit. Es iſt alſo in beiden Körpern die ſtöchiometriſche Zahl und die Verdichtung der Atome ganz gleich, folglich kann aber dann die Anordnung der Atome nicht dieſelbe ſeyn, weil ihre Eigenſchaften ſo ſehr verſchieden ſind.

Die hier aufgeſtellte Theorie erklärt dieſen Unterſchied vollkommen. Beide Körper enthalten ein Volum Waſſerdampf, aber der Waſſerſtoff und Kohlenſtoff, welche ein einziges Volum Doppeltkohlenwaſſerſtoff im gewöhnlichen Alkohol bilden, repräſentiren zwei Volum eines andern Kohlenwaſſerſtoffs in dem neuen Gas, nämlich zwei Volume Methylen.

Der Alkohol und das Methylenhydrat bieten ſonach den Phyſikern eine ſehr gute Gelegenheit dar, zwei gleich zuſam-

mengeſetzte, aber mit ſehr verſchiedenen Eigenſchaften begabte Körper vergleichungsweiſe ſtudiren zu können. Beide Körper können in bedeutender Quantität rein dargeſtellt werden und man kann auch, behufs der Forſchung ihres Verhaltens gegen Licht und Wärme, leicht mit ihnen experimentiren.

Betrachtet man die Zuſammenſetzung des Methylenhydrats von dieſem Geſichtspunkt aus, ſo würde es beſtehen aus

4 At. Kohlenſtoff	153,05	oder	52,68
6 At. Waſſerſtoff	37,50		12,90
1 At. Sauerſtoff	100,00		34,42
	290,55		100,00
1 At. Methylen	178,05	oder	61,28
2 At. Waſſer	112,50		38,72
	290,55		100,00

Endlich enthält jedes Volum von dieſem Gaſe zwei Volume Methylen auf ein Volum Waſſerdampf.

Das Methylenhydrat iſt ein farbloſes Gas, das nach Aether riecht und mit blaſſer Farbe wie der Alkohol brennt. Bis 16° erkaltet, wird es noch nicht liquid. Das Waſſer löſt ungefähr das 37fache ſeines Volums bei 18° auf und erlangt dadurch einen ätherähnlichen Geruch und pfefferartigen Geſchmack. Der Alkohol löſt mehr davon auf, und ebenſo verhält es ſich mit dem Holzgeiſt. Die Schwefelſäure löſt viel von dieſem Gaſe auf, bei Verdünnung mit Waſſer läßt ſie es aber wieder fahren.

Methylenſalze, welche durch Waſſerſtoffſäuren gebildet werden.

3151. Läßt man das Methylenbihydrat auf die Waſſerſtoffſäuren wirken, ſo entſtehen neue Verbindungen, welche dem Hydrochlor- und Hydriodäther ꝛc. vollkommen ähnlich ſind. In jedem Volum dieſer Verbindungen exiſtirt nach der hier aufgeſtellten Theorie auf ein Volum Säure ein Volum Methylen, ſo daß das Waſſer, welches das Bihydrat des Methylens bildet, ſich während der Reaction abſcheidet und frei wird.

Dieſe Körper, ſo wie die Aetherarten, denen ſie entſprechen, ſind vollkommen neutral. Sie ſind ſehr beſtändig und

widerſtehen nicht nur der Einwirkung des Waſſers, ſondern auch der der ſtarken Baſen, wie z. B. dem Kali, Natron und Ammoniak. Selbſt die empfindlichſten Reagenzien können die Gegenwart der darin befindlichen Säuren nicht nachweiſen, ſo lange man die Verbindung nicht zerſtört hat, indem man ſie entweder verbrennt, oder bis zur Rothglut erhitzt.

Chlorwaſſerſtoffſaures Methylen. Dieſe Verbindung entſpricht ganz dem Salzäther, allein ſie wird nicht ganz auf dieſelbe Weiſe bereitet. Die bequemſte Bereitungsart beſteht darin, daß man ein Gemenge von 2 Theilen Kochſalz, 1 Th. Holzgeiſt und 3 Th. konzentrirter Schwefelſäure erhitzt. Bei gelinder Wärme erhält man ein Gas, welches man über Waſſer auffangen kann und welches reines chlorwaſſerſtoffſaures Methylen iſt. Das Waſſer hält die Dämpfe verſchiedener Produkte zurück, die ſich zufällig entbinden können und die theils Holzgeiſt, theils Methylenhydrat und ſchweflichte Säure ſind.

Verſucht man dieſes Gas zu kondenſiren, ſo erhält man bei 18° unter Null noch keine Spur eines flüſſigen Produktes; vielleicht aber iſt es möglich, daſſelbe bei noch niedrigerer Temperatur liquid zu machen.

Das chlorwaſſerſtoffſaure Methylen iſt ein farbloſes Gas von ätheriſchem Geruch und zuckerſüßem Geſchmack; es brennt mit einer in der Mitte weißen und an den Rändern grünen Flamme; das Waſſer abſorbirt 2,8 ſeines Volums, bei einer Temperatur von 16° und bei einem Luftdruck von 0,765 Meter.

Das chlorwaſſerſtoffſaure Methylen iſt ſowohl als Gas, als auch wenn es vom Waſſer abſorbirt worden, ein vollkommen neutraler Körper, der weder auf Lackmus noch auf ſalpeterſaures Silber reagirt und in dieſer doppelten Beziehung dem Salzäther vollkommen gleich kommt.

Sein ſpez. Gewicht iſt 1,736 und aus der Analyſe ging hervor, daß es 1 Volum Methylen enthält. Da die Dichtigkeit der Salzſäure gleich 1,2474 iſt, ſo muß der hier beſprochene Körper aus einem Volum Methylen und einem Volum Salzſäure beſtehen, welche beide ſich zu einem einzigen Volum verdichtet haben. Dieß würde dann geben:

1 Vol. Methylen	.	0,4904
1 Vol. Salzſaures Gas		1,2474
		1,7378

Die Zuſammenſetzung dieſes Körpers kann alſo auf folgende Weiſe feſtgeſtellt werden:

4 At. Kohlenſtoff	153,05	oder	24,17
6 At. Waſſerſtoff	37,50		5,92
2 At. Chlor	442,65		69,91
	633,20		100,00
1 At. Methylen	178,05	oder	28,12
1 At. Salzſäure	455,15		71,88
	633,20		100,0

Wird das ſalzſaure Methylen der Rothglühhitze ausgeſetzt, ſo zerſetzt es ſich vollkommen. Der Verſuch wird alſo gemacht, daß man das Gas zuerſt, um es zu waſchen, durch eine Woulf'ſche Flaſche leitet, und dann durch eine Röhre mit Chlorcalcium ſtrömen läßt, um es zu trocknen; zuletzt wird es dann durch eine glühende Porzellanröhre getrieben, in der es ſich zerſetzt. So lange die Röhre nicht roth glüht, findet keine Zerſetzung ſtatt; ſobald aber die Hitze bis zur Kirſchrothglut ſteigt, zerſetzt ſich das ſalzſaure Methylen in Salzſäure und ein kohlenhaltiges Gas. Die Porzellanröhre bedeckt ſich mit einer dünnen Kohlenſchicht.

Es würde ganz vergeblich ſeyn, das quantitative Verhältniß zwiſchen Salzſäure und dem kohlenhaltigen Gas zu ſuchen, denn man weiß, daß in einem mit Korkpfröpfen verſehenen Apparat die Salzſäure in verſchiedenem Verhältniß abſorbirt wird, und zwar in ſo bedeutender Menge, daß das quantitative Verhältniß dadurch gänzlich verändert wird.

Wenn das Gas von Salzſäure durch Schütteln mit Waſſer gereinigt worden, ſo bleibt zuweilen noch etwas ſalzſaures Methylen zurück, welches man mit noch mehr Waſſer wegſchaffen kann. Man muß das Gas daher ſo lange waſchen, bis es beim Verbrennen keine Salzſäure mehr liefert.

Das alſo gereinigte Kohlenwaſſerſtoffgas brennt mit weißer Flamme und giebt bei der Detonation ungefähr ein dem ſeinigen gleiches Volum Kohlenſäure, wozu faſt 1½ Volume Sauerſtoff erforderlich ſind. Das Chlor wirkt im Schat-

ten nicht auf dieſes Gas, aber im Sonnenlichte verbinden ſich die beiden Gaſe.

Es iſt wahrſcheinlich, daß man bei dieſer Zerſetzung ſich reines Methylen wird verſchaffen können, wenn man die gehörige Temperatur zu unterhalten ſucht.

Hydriodſaures Methylen. Man erhält dieſe Verbindung ſehr leicht, wenn man 1 Theil Phosphor, 8 Theile Jod und 12 bis 15 Th. Holzgeiſt deſtillirt. Man löſt das Jod im Holzgeiſt auf, bringt die Auflöſung in eine Retorte und giebt nach und nach den Phosphor hinzu. Die erſten Stückchen verurſachen eine ſehr lebhafte Reaction, die mit Wärmeentbindung und Bildung von Jodwaſſerſtoffſäure begleitet iſt. Sobald das erſte Aufkochen vorüber iſt, giebt man den übrigen Phosphor noch hinzu, rührt um und erwärmt nun die Retorte wieder, damit das Kochen nicht gänzlich aufhört. Man deſtillirt hierauf ſo lange noch eine ätherartige Flüſſigkeit ſich entbindet.

Der Rückſtand enthält phosphorige Säure, Phosphomethylenſäure und Phosphor und iſt ganz farblos. Die in der Vorlage aufgefangene Flüſſigkeit beſteht aus Holzgeiſt und hydriodſaurem Methylen. Man ſcheidet letzteres daraus ab, indem man Waſſer zugiebt, wodurch es ſogleich gefällt wird. Das Gewicht dieſes Körpers iſt ungefähr dem des angewandten Jods gleich. Die ſo bereitete jodwaſſerſtoffſaure Verbindung würde noch nicht rein genug ſeyn; man muß ſie deshalb über Chlorcalcium und Maſſikot deſtilliren, von dem man einen großen Ueberſchuß nimmt. Die Deſtillation geſchieht im Waſſerbad.

Das jodwaſſerſtoffſaure Methylen iſt farblos und brennt ſchwach; nur in der Flamme einer Lampe brennt es gut und verbreitet dann ſtarke violette Dämpfe. Seine Dichtigkeit iſt 2,237 bei 22° C. Zwiſchen 40 oder 50° kocht es.

Die Analyſe liefert für dieſe Verbindung die Formel $C^4 H^6 I^2$, welche durch die Theorie ſchon im Voraus ſich beſtimmen ließ; das hydriodſaure Methylen muß demnach zuſammengeſetzt ſeyn aus:

4 At. Kohlenſtoff .	153,05	oder	8,65
6 At. Waſſerſtoff	37,50		2,12
2 At. Jod . .	1579,50		89,23
	1770,05		100,00
1 At. Methylen .	178,05	oder	10,06
1 At. Jodwaſſerſtoffſäure	1592,05		89,94
	1770,05		100,00

Methylenſalze gebildet durch die Sauerſtoffſäuren.

3152. Läßt man die Sauerſtoffſäuren auf den Holzgeiſt einwirken, ſo werden zweierlei Produkte erzeugt. Die erſtern ſind wahre Neutralſalze und entſprechen den aus Alkohol gebildeten zuſammengeſetzten Aetherarten. Die andern entſprechen als wirkliche Säuren der Schwefelweinſäure oder der Phosphorweinſäure.

Die erſten ſind vollkommen neutral und können leichter bereitet werden als die entſprechenden Produkte aus Alkohol. Sie enthalten ein Atom Methylen, ein Atom Säure und zwei Atome Waſſer. Sie ſind flüchtiger und beſtändiger als die ähnlichen Alkoholprodukte.

Um die Theorie dieſer Verbindungen feſt zu ſtellen, darf man nur eine einzige ganz speziell unterſuchen, und zu dem Entzweck haben wir hier vorzugsweiſe eine ganz neue gewählt, nämlich das neutrale ſchwefelſaure Methylen, welches kein Analogon in der Reihe des Alkohols hat, wenigſtens in dem reinen Zuſtand, in welchem es dargeſtellt worden.

3553. Schwefelſaures Methylen. Am einfachſten erhält man dieſe Verbindung, wenn ein Theil Holzgeiſt mit 8 bis 10 Theilen konzentrirter Schwefelſäure deſtillirt wird. Sobald das Kochen beginnt, geht in der Vorlage eine ölige Flüſſigkeit über, welche mit einer methylenartigen Subſtanz gemengt iſt. Die ölige Flüſſigkeit geht bald in großer Menge über und wenn die Deſtillation beendigt iſt, ſo hat man wenigſtens ſo viel Flüſſigkeit als Holzgeiſt angewendet worden; das ſaure Gemenge muß nur langſam deſtillirt werden, und dabei immer kochen. Beobachtet man dieſe Vorſichtsmaaßregel, ſo darf man ohne Bedenken bis zur Beendigung der

Deſtillation feuern, denn es findet dann keine Auflöſung der Maſſe ſtatt.

Die ölige Flüſſigkeit wird durch Dekantiren vom wäßrigen oder methylenhaltigen Theil geſchieden und mit etwas Waſſer und hierauf mit etwas Chlorcalcium geſchüttelt. Man rektifizirt dann daſſelbe, wiederholt über ganz fein gepulverten Aetzbaryt. Zuletzt bringt man es mit Schwefelſäure und Kali unter den Rezipienten der Luftpumpe.

Dieſe ölige Flüſſigkeit kann noch Spuren von Schwefelſäure, ſchweflichter Säure, Waſſer und Holzgeiſt enthalten, und man begreift daher leicht, welchen Zweck jede der vorhergehenden Reinigungen hat. Das Waſchen mit Waſſer ſchafft die Schwefelſäure weg; das Chlorcalcium bemächtigt ſich des Waſſers; der Aetzbaryt ſcheidet die ſchweflichte Säure ab und die Behandlung unter der Luftpumpe vollendet die Reinigung, indem hierdurch der Holzgeiſt oder ſelbſt noch etwas ſchweflichte Säure abgeſchieden wird, welche der Baryt noch zurückgelaſſen haben könnte.

Das ölige Produkt, welches nach dieſen verſchiedenen Behandlungen zurückbleibt, iſt farblos, riecht knoblauchartig und hat bei 22° C. ein ſpez. Gewicht von 1,324. Es kocht bei 188° C. unter einem Luftdruck von 0,761, ohne ſich zu verändern. Dieſer Körper iſt zuſammengeſetzt aus

4 At. Kohlenſtoff	153,04	oder	19,5
6 At. Waſſerſtoff	37,50		4,8
1 At. Sauerſtoff	100,00		12,5
1 At. Schwefelſäure	501,16		63,3
	791,70		100,0
1 At. Methylen	178,05		22,5
1 At. Schwefelſäure	501,16		63,3
2 At. Waſſer	112,50		14,2
	791,71		100,0

Das neutrale ſchwefelſaure Methylen kann nicht allein unverändert deſtillirt werden, ſondern verträgt auch eine Temperatur von 200°, ohne ſich zu zerſetzen, welches Verhalten in der That ſehr merkwürdig iſt.

Durch kaltes Waſſer wird es langſam, durch kochendes Waſſer aber ſehr ſchnell zerſetzt, denn letzteres zerſtört es un-

ter ſehr ſtarker Wärmeentwicklung auf der Stelle. Das ſchwefelſaure Salz verſchwindet gänzlich, ohne daß ſich ein neues Oel erzeugt, denn es bildet ſich durchaus Schwefelmethylenſäure und Methylenbihydrat, welches wieder hergeſtellt wird.

Auf den Aetzbaryt wirkt es gar nicht. Das Barythydrat und überhaupt die hydratiſchen oder aufgelöſten Alkalien zerſetzen es dagegen äußerſt leicht. Bringt man z. B. eine Auflöſung von Aetzkali mit dieſem Sulphat zuſammen, ſo entbindet ſich auf der Stelle viel Wärme; das ſchwefelſaure Salz verſchwindet gänzlich und es bleibt ſtatt deſſen nur ſchwefelmethylenſaures Kali und Holzgeiſt zurück. Es wird ſonach bei dieſer Reaction das Waſſer gebunden, um den wieder hergeſtellten Holzgeiſt zu bilden.

Das ſchwefelſaure Methylen beſitzt ſehr wichtige Eigenſchaften, denn man kann mittelſt deſſen alle ähnlichen Methylenverbindungen erzeugen. Mit geſchmolzenem Kochſalz erhitzt, bildet ſich ſchwefelſaures Natron und ſalzſaures Methylen, das ſich als Gas entbindet.

Erhitzt man es mit Cyanqueckſilber oder Cyankalium, ſo entſteht ſchwefelſaures Queckſilber oder ſchwefelſaures Kali und blauſaures Methylen, das man im liquiden Zuſtand erhält.

Mit benzoeſaurem Kali deſtillirt, erhält man benzoeſaures Methylen.

Erhitzt man es mit ganz trocknem, ameiſenſaurem Natron, ſo bildet ſich ameiſenſaures Methylen, welches man auf keine andere Weiſe darſtellen konnte.

Bringt man es endlich mit den Sulphuriden der Alkalimetalle in Kontakt, ſo erhält man ſehr ſtinkende liquide Körper, welche dem Mercaptan von Zeiſe ähnlich ſind.

3154. Salpeterſaures Methylen. Dieſe Verbindung beſteht aus Salpeterſäure, Methylen und Waſſer und iſt ganz in demſelben Verhältniß wie das ſchwefelſaure Methylen oder die übrigen analogen Körper zuſammengeſetzt. In der Alkoholreihe exiſtirt keine Verbindung, welche dieſer entſpräche, da der ſalpeterſaure Doppeltkohlenwaſſerſtoff den Einwirkungen, die ihn zu zerſtören ſtreben, nicht wiederſtehen kann, und ſich daher ſtets in eine ſalpetrigſaure Verbindung

verwandelt. Da der Holzgeiſt dagegen immer etwas beſtändigere Verbindungen als der Alkohol liefert, ſo konnte das ſalpeterſaure Methylen den Einwirkungen trotzen, welche das Gleichgewicht zwiſchen ſeinen kleinſten Theilchen aufzuheben ſtreben. Da aber kein ſalpeterſaurer Doppeltkohlenwaſſerſtoff ſich bilden kann, ſo ließe ſich daraus folgern, daß das ſalpeterſaure Methylen wenig beſtändig wäre, und in der That es detonirt auch ſchon bei mäßiger Temperatur, wenn es Dampf iſt, und zwar mit ſolcher Heftigkeit, daß eine genauere Unterſuchung, dieſes in mehrfacher Hinſicht ſo intereſſanten Körpers, der Gefahr wegen nicht möglich war.

Das ſalpeterſaure Methylen läßt ſich nicht darſtellen, wenn man Salpeterſäure unmittelbar auf Holzgeiſt einwirken läßt. Dieſe Reaction bietet nichts beſonders Merkwürdiges dar, außer gegen das Ende der Operation, wo einige rothe Dämpfe erſcheinen und eine gewiſſe Menge Ameiſenſäure erzeugt wird. Dagegen erhält man dieſe Verbindung ſehr leicht, wenn man ſalpeterſaures Kali mit einem Gemenge von Holzgeiſt und Schwefelſäure deſtillirt. Der Apparat beſteht aus einer großen tubulirten Retorte und einer ebenfalls tubulirten Vorlage, welche mit einer Flaſche in Verbindung ſteht, welche Salzwaſſer enthält und mit einer kaltmachenden Miſchung umgeben iſt; in der Flaſche ſteckt eine Röhre, um die Gaſe nach der Eſſe fortzuleiten.

Man bringt in die Retorte 50 Grammen pulveriſirten Salpeter und gießt ein friſch bereitetes Gemenge aus 100 Grammen Schwefelſäure und 50 Grammen Holzgeiſt hinzu.

Die Reaction, begünſtigt durch die anfänglich höhere Temperatur des Gemiſches, beginnt ſogleich und geht vor ſich ohne Beihilfe von Wärme. Man ſieht wenig rothe Dämpfe im Apparat, aber dagegen bildet ſich viel ätherartiger Dampf, der ſich zum Theil in der Vorlage und zum Theil in der erkälteten Flaſche verdichtet.

Iſt die Reaction beendigt, ſo gießt man die in der Vorlage enthaltene Flüſſigkeit in die Flaſche und erhält ſo am Boden derſelben eine dicke und farbloſe Schicht des neuen Aethers. Um ihn zu reinigen muß man ihn dekantiren, dann wiederholt über einem Gemenge von Maſſikot und Chlorcal-

cium deſtilliren, welche Operation am beſten in einem Bade mit kochendem Waſſer ausgeführt wird.

Das oben erwähnte Gemenge liefert wenigſtens 50 Grammen der neuen Verbindung. Dieſes Produkt iſt noch nicht rein und enthält offenbar zwei verſchiedene Aether. Deſtillirt man es nämlich, ſo ſteigt der Siedepunkt, der anfangs 60° iſt, allmählig auf 66° und erhält ſich dann ohne weitere Veränderung auf dieſem Punkte.

Der bei einer Temperatur zwiſchen 60 und 63° überdeſtillirende Antheil iſt noch nicht genau unterſucht worden; er riecht ſtark nach Blauſäure. Das bei 66° kochende Produkt erhält man in bedeutender Menge und ſehr rein; es iſt das ſalpeterſaure Methylen. Dieſer Körper iſt farblos, wiegt 1,182 bei 22° C, kocht bei 66° und beſitzt einen ſchwachen und ätherartigen Geruch. Er iſt vollkommen neutral und brennt ſehr raſch mit gelber Flamme.

Bringt man einige Tropfen davon in eine Röhre und erhitzt dieſe, ſo verwandelt ſich die Flüſſigkeit bald in Dampf und detonirt gewaltſam; iſt der Dampf in ein kleines Glaskölbchen eingeſchloſſen, ſo iſt die Detonation ſehr heftig und wenn dieſe in einem Ballon von einem viertel Liter Inhalt ſtatt findet, ſetzt man ſich großer Gefahr aus.

Das ſalpeterſaure Methylen muß alſo ſtets vorſichtig behandelt werden. So lange es flüſſig iſt, ſcheint es nicht gefährlich zu ſeyn, allein ſein Dampf detonirt ſchon bei einer Temperatur, welche kaum 120° überſteigt, mit einer Gewalt, die nach den allgemein herrſchenden Anſichten der Chemiker leicht zu erklären iſt. Es enthält nämlich Salpeterſäure, Waſſerſtoff und Kohlenſtoff oder ähnliche Elemente, wie das Schießpulver. Wenn aber diejenigen, welche die Präexiſtenz einer ſchon fertig gebildeten Säure in dieſer Verbindung annehmen, ſich ihre explodirenden Eigenſchaften leicht erklären, ſo iſt doch andererſeits nicht einzuſehen, wie ſich diejenigen Rechenſchaft davon geben, welche keine Prädispoſition in der Anordnug der kleinſten Theile in dieſer Art von Körpern zugeſtehen wollen.

Die Detonationsprodukte ſind Stickſtofforyd, Kohlenſäure und Waſſer.

Obgleich nun dieſe Subſtanz ſehr ſtark explodirt, ſo läßt ſie ſich doch merkwürdiger Weiſe leicht analyſiren, indem man ſie in der Rothglühhitze mit Kupferoxyd genau ſo verbrennt, wie irgend ein organiſches Produkt. Die Analyſe geht jedoch nur ruckweiſe vorwärts, allein nach der Gewalt zu urtheilen, mit welcher der reine Dampf detonirt, ſollte man glauben, die Röhre würde zerſplittert auseinander fliegen, allein ſolche Unfälle fanden hierbei noch nie ſtatt.

Das ſalpeterſaure Methylen wird durch Ammoniak nicht verändert; eben ſo wenig in der Kälte durch eine wäßrige Auflöſung von Aetzkali. Dagegen aber verändert eine Kalilöſung im Alkohol daſſelbe bei gelinder Wärme ſehr ſchnell, denn in dieſer erſcheinen bald Salpeterkryſtalle.

Das ſalpeterſaure Methylen ſcheint wenig im Waſſer löslich zu ſeyn. Der Alkohol, der Holzgeiſt und ähnliche Körper löſen es dagegen ſehr leicht auf.

3155. Oxalſaures Methylen (Oxalate de méthylène). Dieſe Verbindung entſpricht dem Oxaläther aus der Reihe der Alkoholverbindungen. Um ſie darzuſtellen, deſtillirt man ein Gemenge von gleichen Theilen Schwefelſäure, Sauerkleeſäure und Holzgeiſt. In der Vorlage erhält man eine geiſtige Flüſſigkeit, welche der Luft ausgeſetzt, bald verdampft, indem ein in ſchönen rhomboidalen Tafeln kryſtalliſirter Rückſtand bleibt. In dem Maaße als die Deſtillation vorwärts ſchreitet, wächſt die Quantität des kryſtalliſirbaren Produktes an. Zuletzt erſtarren die erhaltenen Flüſſigkeiten. Sobald die Deſtillation beendigt iſt, läßt man die Retorte erkalten und fügt einen Theil Holzgeiſt hinzu; man deſtillirt hierauf wiederholt und erhält dieſelben Reſultate.

Nachdem die Kryſtalle von beiden Deſtillationen gehörig auf einem Filter abgetropft ſind, reinigt man ſie, indem man dieſelben im Oelbad ſchmelzt, um ſie zu trocknen, und deſtillirt ſie zuletzt, um alle Sauerkleeſäure zu entfernen. Das erhaltene Produkt iſt nun reines oxalſaures Methylen.

Dieſer Körper iſt farblos, riecht wie der gewöhnliche Oxaläther, ſchmilzt bei 51° und kocht wenn der Barometerſtand 0,761 Meter iſt, bei 161°; er kryſtalliſirt in ſchiefen und geſchobenen Tafeln.

Das oxalſaure Methylen löſt ſich im kalten Waſſer auf und zerſetzt ſich bald in der Auflöſung, beſonders bei Erwärmung, indem ſich wieder Oxalſäure und Holzgeiſt bildet. Selbſt die ganz friſch bereitete und völlig neutrale Auflöſung dieſes Körpers fällt das Kalkwaſſer auf der Stelle. Es löſt ſich im Alkohol und im Holzgeiſt auf und zwar in der Wärme beſſer als in der Kälte. Die hydratiſchen Alkalien zerſtören es ſehr ſchnell und bilden oxalſaure Salze und Holzgeiſt. Die waſſerfreien Baſen, wenigſtens das Bleioxyd verändern es gar nicht.

Das waſſerfreie Ammoniak verwandelt es in ein neues Produkt, welches weiter unten beſchrieben werden wird. Das liquide Ammoniak verhält ſich zu ihm wie zu dem Oxaläther und verwandelt es in Oxamid und zwar nach folgender Reaction.

$C^4 O^3, H^4 C^4, H^2 O + Az^2 H^6 = C^4 O^2, Az^2 H^4 + C^4 H^4, H^4 O^2$, welches beweiſt, daß alles Methylen des Oxalates wieder Holzgeiſt geworden iſt.

Das Reſultat der Analyſen giebt für die Zuſammenſetzung des oxalſauren Methylens

8 At. Kohlenſtoff	306,10	oder	41,18	100
6 At. Waſſerſtoff	37,50		5,04	
4 At. Sauerſtoff	400,00		53,78	
	743,60			
1 At. Methylen	178,05	oder	23,95	100
1 At. Sauerkleeſäure	453,05		60,92	
2 At. Waſſer .	112,50		15,13	
	743,60			

3156. **Ameiſenſaures Methylen** (Formiate de Méthyléne.) Deſtillirt man ganz waſſerfreies ameiſenſaures Natron und neutrales ſchwefelſaures Methylen miteinander, ſo erhält man ameiſenſaures Methylen und als Rückſtand ſchwefelſaures Natron. Das ameiſenſaure Methylen iſt liquid, leichtflüſſig, leichter und viel flüchtiger als Waſſer. Es hat einen ätherähnlichen Geruch, brennt wie Eſſigäther und beſteht aus

8 At. Kohlenſtoff	306,0	40,5
8 At. Waſſerſtoff	50,0	6,6
4 At. Sauerſtoff	400,0	52,9
	756,0	100,0

1 At. Methylen	178,05	23,5
1 At. Ameiſenſäure	465,50	61,5
2 At. Waſſer	112,50	15,0
	756,05	100,0

Eſſigſaures Methylen. (Acetate de méthylène.) Man erhält dieſes Acetat leicht und in Menge, wenn man 2 Th. Holzgeiſt mit 1 Theil kryſtalliſirter Eſſigſäure und 1 Th. konzentrirter Schwefelſäuredeſtillirt. Das gewonnene Produkt wird mit aufgelöſtem Chlorcalcium zuſammen gebracht, welches dann eine reichliche Menge einer ätherartigen leichten Flüſſigkeit daraus abſcheidet, die viel eſſigſaures Methylen enthält. Da dieſe noch mit etwas ſchweflichter Säure und Holzgeiſt verunreinigt iſt, ſo ſchüttelt man ſie mit Aetzkalk und digerirt ſie 24 Stunden lang mit Chlorcalcium, welches ſich des Holzgeiſtes bemächtigt. Das eſſigſaure Methylen bleibt dann rein zurück.

Die Analyſe liefert als Reſultat die ſehr einfache Formel $C^3 H^3 O$ oder $C^{12} H^{12} O^4$, aus der man wieder die Formel $H^2 O$, $C^4 H^4$, $C^8 H^6 O^3$ bilden kann, welche der des Eſſigäthers ganz ähnlich iſt; durch Rechnung erhält man dann

12 At. Kohlenſtoff	459,10	49,15
12 At. Waſſerſtoff	75,00	8,03
4 At. Sauerſtoff	400,00	42,82
1 At. eſſigſaures Methylen	934,10	100,0
1 At. Methylen	178,05	19,06
1 At. Eſſigſäure	643,55	68,90
2 At. Waſſer	112,50	12,04
	934,10	100,00

Bemerkenswerth iſt, daß das eſſigſaure Methylen mit dem Ameiſenäther iſomeriſch iſt, wie aus den folgenden Formeln hervorgeht:

eſſigſaures Methylen $C^{12} H^{12} O^4 = C^4 H^4, H^2 O, C^8 H^6 O^3$
Ameiſenäther $C^{12} H^{12} O^4 = C^8 H^8, H^2 O, C^4 H^2 O^3$

Das eſſigſaure Methylen iſt übrigens ebenſo verdichtet wie der gewöhnliche Eſſigäther, nämlich jedes Atom dieſes Körpers entſpricht 4 Volumen ſeines Dampfes. Das Methylenacetat iſt ein farbloſes ätherartiges Liquidum von ſehr angenehmem Geruch, der an den Eſſigäther erinnert. Es kocht

bei 58° C. unter einem Luftdruck von 0,762 Meter, und wiegt bei 22° Temperatur ungefähr 0,919. Die Dichtigkeit des Dampfes iſt nach Verſuchen 2,562 und nach der Rechnung 2,5738.

3157. **Benzoeſäures Methylen.** (Benzoate de méthylène.) Man erhält es, indem man 2 Th. Benzoeſäure, 1 Th. Schwefelſäure und 1 Th. Holzgeiſt zuſammen der Deſtillation unterwirft und das Deſtillationsprodukt durch Waſſer präzipitirt. Deſtillirt man den Rückſtand von der erſten Operation wiederholt zwei bis drei Mal mit neuen Mengen von Holzgeiſt, ſo erhält man neue Portionen von benzoeſaurem Methylen. Das mittelſt Fällung durch Waſſer erhaltene rohe Produkt wird zwei bis drei Mal gewaſchen, mit Chorcalcium geſchüttelt, dann dekantirt und über trocknes Maſſikot deſtillirt. Endlich läßt man es ſo lange kochen, bis ſich ſein Siedepunkt auf 198° fixirt hat.

Die Analyſe giebt die folgende Formel:

32 At. Kohlenſtoff	1224,35	oder	71,00
16 At. Waſſerſtoff	100,00		5,80
4 At. Sauerſtoff	400,00		23,20
	1724,35		100,0
1 At. Methylen	178,05		10,33
1 At. Benzoeſäure	1433,80		83,15
2 At. Waſſer	112,50		6,52
	1724,35		100,0

Dieſes Benzoat läßt ſich auch darſtellen, wenn man hyppurſauren Kalk mit Schwefelſäure und Holzgeiſt deſtillirt. Endlich erhält man daſſelbe auch durch einfache Deſtillation eines Gemenges von waſſerfreiem benzoeſaurem Natron und neutralem ſchwefelſaurem Methylen.

Das benzoeſaure Methylen iſt ölig, farblos und riecht angenehm balſamiſch, ähnlich dem Bittermandelöl. Es iſt ſchwerer als Waſſer und kocht bei 198,5°, wenn der Barometerſtand 0,761 Meter iſt.

Im Waſſer iſt es nicht löslich, löſt ſich aber ſehr leicht in Holzgeiſt und in alkoholiſchen und ätheriſchen Flüſſigkeiten auf.

Aus der Dichtigkeit ſeines Dampfes erſieht man, daß jedes Atom vier Volumen Dampf entſpricht, gerade wie im gewöhnlichen Benzoeäther. Nach Verſuchen iſt die Dichtigkeit deſſelben 4,717; berechnet aber 4,7506.

3158. Oxychlorkohlenſaures Methylen. (Oxi-chloro-carhonate de méthylène.) Läßt man Holzgeiſt als Dampf in einen mit Chlorkohlenſäure (§. 513) angefüllten Ballon treten, ſo wird die Temperatur erhöht und die Reaction iſt in wenigen Augenblicken beendigt. Es bildet ſich dann Salzſäure und oxychlorkohlenſaures Methylen, das ſich in Form eines ſchweren Oeles abſondert, wenn der angewendete Holzgeiſt etwas wäſſerig war.

Durch Zugabe von Waſſer bewirkt man deſſen Fällung und man kann ihn ſodann von dieſem durch Dekantiren abſcheiden. Hierauf wird er im Waſſerbad über einem großen Ueberſchuß von Chlorcalcium und Maſſikot rektifizirt und endlich kalt mit einigen Stücken Chlorcalcium digerirt, im Fall man noch etwas Holzgeiſt damit gemengt vermuthet.

Die Analyſe liefert für deſſen Zuſammenſetzung folgende Formel:

8 At. Kohlenſtoff	306,04	oder	25,9
6 At. Waſſerſtoff	37,50		3,1
2 At. Chlor .	442,64		37,3
4 At. Sauerſtoff	400,00		33,7
	1186,18		100,0

Dieſer neue Körper wird demnach durch folgende Reaction erzeugt.

$$C^4 H^4, H^4 O^2 + C^4 O^2 Ch^4 = C^4 H^4, H^2 O, C^4 O^3 Ch^2 + Ch^2 H^2.$$

Ein Atom Waſſer des Holzgeiſtes wird alſo zerſetzt; ſein Sauerſtoff tritt an die Chlorkohlenſäure, um das Chlor darin zu erſetzen, welches ſich in Salzſäure verwandelt. Die neu gebildete Oxychlorkohlenſäure und das nach der Zerſetzung des Waſſers aus dem Holzgeiſt noch übrige Methylenhydrat, ſind genau in dem Verhältniß vorhanden, um oxychlorſaures Methylen bilden zu können. Dieſes ſtellt ſich als ein farbloſes, leicht flüſſiges Liquidum von durchdringendem Geruch dar, das ſchwerer und flüchtiger als Waſſer iſt und mit grüner Flamme brennt.

Schwefelmethylenſäure. (Acide sulfométhylique.)

3159. Doppelſchwefelſaures Methylen. (Bisulfate de méthylène) oder Schwefelmethylenſäure. (Acide sulfométhylique). Unter den Methylenverbindungen giebt es auch ſaure, welche der Schwefelweinſäure und Phosphorweinſäure entſprechen.

Miſcht man konzentrirte Schwefelſäure und Holzgeiſt, ſo wird viel Wärme entbunden und es bildet ſich eine bedeutende Menge von doppeltſchwefelſaurem Methylen. Zuweilen erhält man dieſes auch kryſtalliſirt durch freiwilliges Verdunſten des Gemenges; ſchwierig aber iſt es, dieſe Kryſtalliſation nach Belieben zu bewirken.

Dagegen iſt es ſehr leicht, ſich das doppeltſchwefelſaure Methylen mittelſt des ſchwefelſauren Doppelſalzes von Methylen und Baryt darzuſtellen. Nachdem dieſes Salz im Waſſer aufgelöſt worden, giebt man nach und nach ſo viel Schwefelſäure hinzu, um genau den Baryt zu fällen; hierauf filtrirt man und dunſtet die Flüſſigkeit unter der Luftpumpe ab. Sobald dieſe Syrupdicke erlangt hat, ſo kryſtalliſirt das doppeltſchwefelſaure Methylen in weißen Nadeln.

Dieſer Körper verändert ſich leicht; im luftleeren Raum wird er ſchnell zerſtört, indem ſich ſchweflichte Säure bildet. Er iſt ſehr ſauer, löſt ſich leicht im Waſſer, ſchwieriger aber im Alkohol auf. Mit allen mineraliſchen Baſen bildet er Doppelſalze, welche alle auflöslich ſind. Zerſetzt man durch Erhitzen die alkaliſchen Salze, ſo liefern ſie neutrales ſchwefelſaures Methylen in großer Menge.

Das Doppelſalz von ſchwefelſaurem Baryt und Methylen kryſtalliſirt ſehr leicht und vollkommen regelmäßig.

Das entſprechende Kalkſalz iſt zerfließlich. Das Kaliſalz kryſtalliſirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Die übrigen Verbindungen ſind noch nicht näher unterſucht worden.

Schwefelmethylenſaurer Baryt. Die Bereitung dieſes Salzes iſt äußerſt leicht. Fügt man nach und nach 1 Theil Holzgeiſt zu zwei Theilen konzentrirter Schwefelſäure, ſo entbindet ſich viel Wärme und die Flüſſigkeit enthält nun Schwefelmethylenſäure. Man kann das Gemenge auch bis

zum Sieden erhitzen, aber die durch die bloße Miſchung erzeugte Wärme reicht vollkommen zur Bildung dieſer neuen Säure hin. Behandelt man die mit Waſſer verdünnte Flüſſigkeit mit einem leichten Ueberſchuß von Baryt, filtrirt dann, um den erzeugten ſchwefelſauren Baryt abzuſondern und bringt kohlenſaures Gas mit derſelben zuſammen, filtrirt dann noch ein Mal, ſo erhält man einen neutralen ſchwefelmethylenſauren Baryt.

Die Flüſſigkeit wird nun anfangs im Waſſerbad abgedampft. An dem Rand der Schale ſetzt ſich dann ſchwefelſaurer Baryt in geringer Menge ab, gerade wie beim Abdampfen des ſchwefelweinſauren Baryts. Man dampft auch nicht gänzlich durch Feuer ab, ſondern bringt die Schale, ſobald die Konzentration ſo weit vorwärts geſchritten iſt, daß die Flüſſigkeit anfängt zu kryſtalliſien, in eine Schachtel mit Aetzkalk, damit ſie vollends in der Kälte abdampft. Es kryſtalliſirt dann der ſchwefelmethylenſaure Baryt in ſchönen perlmutterglänzenden Blättchen.

Wird die Mutterlauge aufs Neue abgedampft, ſo kryſtalliſirt ſie äußerſt leicht bis zum letzten Tropfen, und liefert ſtets ſchöne große blättrige Kryſtalle.

Der ſchwefelmethylenſaure Baryt iſt farblos und vollkommen durchſichtig. Der Luft ausgeſetzt verwittert er; ſchneller aber noch im luftleeren Raum und wird dann ganz undurchſichtig. Der Wärme ausgeſetzt dekrepitirt er bei 100° und verwittert in noch höherer Temperatur ohne zu ſchmelzen; in größerer Hitze entbindet ſich daraus ſchweflichte Säure, brennbare Gaſe und Waſſer und neutrales ſchwefelſaures Methylen; als Rückſtand bleibt: durch Spuren von Kohle gefärbter ſchwefelſaurer Baryt. An der Luft erhitzt, entbindet es bald einen Dampf, der ſich entzündet und es bleibt dann als Rückſtand reiner ſchwefelſaurer Baryt.

Die Analyſe dieſes Salzes ſtimmt genau mit den Reſultaten zuſammen, welche nach einer Formel berechnet worden, welche der des ſchwefelweinſauren Baryts ganz ähnlich angenommen wurde. Wendet man dieſe auf das ſchwefelmethylenſaure Salz an, ſo erhält man

$H^6 O^3, C^4 H^4, SO^3, + Ba O, SO^3$, oder in Prozenten ausgedrückt:

1 At. ſchwefelſauren Baryt	1458,09	oder	58,8
1 At. Schwefelſäure . . .	501,16		20,2
4 At. Kohlenſtoff	153,04		6,1
6 At. Waſſerſtoff	37,50		1,5
1 At. Sauerſtoff	100,00		3,5
4 At. Waſſer	225,00		9,9
	2474,79		100,00

Ammoniakverbindungen.

3160. Bringt man gewiſſe neutrale Methylenſalze entweder mit waſſerfreiem oder auch mit flüſſigem Ammoniak zuſammen, ſo bildet ſich eine neue Klaſſe von Körpern, ähnlich denjenigen, welche man Oxamethan und Urethan genannt hat. Es werden dann nicht nur das Oxamethylan und Urethylan, welche dem Oxamethan und Urethan entſprechen, leicht erzeugt, ſondern man findet hier ferner auch das Sulphamethylan, welches in der Alkoholreihe nicht bekannt iſt.

In allen dieſen Körpern verdrängt das Ammoniak die Hälfte des Methylens, welches wieder Holzgeiſt wird, während der Reſt der Elemente des angewendeten Produkts, indem es ſich mit Ammoniak vereinigt, die neue Verbindung bildet.

Das ſalpeterſaure, benzoeſaure und eſſigſaure Methylen lieferten bei Einwirkung des Ammoniaks kein beſonderes Produkt.

Sulphamethylan. Leitet man einen Strom trocknes Ammoniak in reines ſchwefelſaures Methylen, ſo erhitzt es ſich ſtark und verwandelt ſich bald in eine weiche kryſtalliniſche Maſſe, welche wahrſcheinlich aus einem Gemenge von nicht zerſetztem ſchwefelſaurem Salz und der Subſtanz beſteht, welches man Sulphamethylan nannte.

Um dieſe darzuſtellen, braucht man nur das ſchwefelſaure Methylen mit flüſſigem Ammoniak zu behandeln. Schüttelt man die beiden Körper miteinander, ſo findet eine ſehr lebhafte Reaction ſtatt und das ſchwefelſaure Salz verſchwindet gänzlich. Wird der Verſuch mit acht oder zehn Grammen des Sulphates gemacht, ſo iſt die Wärmeentbindung ſo bedeutend und die Einwirkung ſo gewaltſam, daß ein Theil

der Maſſe aus dem Gefäß gleich wie bei einer Explosion geſchleudert wird.

Die Flüſſigkeit, welche ſich mit dem Waſſer vermiſcht, das nach der Reaction zurückbleibt, giebt, wenn es im luftleeren Raum abgedampft wird, ſehr ſchönes kryſtalliſirtes Sulphamethylan. Leider aber zerfließt dieſer Körper ſehr leicht, wodurch die Aufbewahrung der Kryſtalle ſehr ſchwierig wird. Man kann dieſelben jedoch ſehr leicht und zwar von ziemlich großem Volum wieder darſtellen, wenn man die Flüſſigkeit einige Stunden lang unter den Rezipienten der Luftpumpe bringt.

Das Sulphamethylan läßt ſich genau durch ein Atom neutrales, waſſerfreies ſchwefelſaures Ammoniak, verbunden mit einem Atom neutralem, waſſerfreiem, ſchwefelſaurem Methylen ausdrücken; oder man kann ſich auch dieſe Verbindung noch vorſtellen, als beſtünde ſie aus einem Atom waſſerhaltigem ſchwefelſaurem Methylen, vereinigt mit einem Atom Sulphamid.

Oxamethylan. Leitet man einen Strom trocknes Ammoniakgas über oxalſaures Methylen, ſo erwärmt es ſich etwas, aber die Reaction findet eigentlich nur ſtatt, ſo lange man das Oxalat im geſchmolzenen Zuſtand erhält. In dieſem letztern Falle konzentrirt es ſich bald, wenn gleich man ſeine Temperatur konſtant erhält, und endlich erſtarrt es zu einer weißen kryſtalliniſchen Maſſe.

Löſt man dieſen Körper in kochendem Alkohol auf, ſo kryſtalliſirt es beim Erkalten oder beim Abdampfen in perlmutterglänzenden Würfeln, welche an die von Chevreul aus der Fleiſchbrühe ausgezogene Subſtanz erinnert. Durch die Analyſe erhält man für deſſen Zuſammenſetzung die Formel $C^{12}\ H^{10},\ Az^{2}\ O^{6}$.

Um ſich von der Bildung des Oxamethylans einen richtigen Begriff zu machen, muß man annehmen, es bilde ſich während der Einwirkung des Ammoniakgaſes auf das oxalſaure Methylen Holzgeiſt, gerade wie Alkohol entſteht, wenn man jenes Gas auf den eigentlichen Oxaläther einwirken läßt; nach dieſer Annahme hat man die folgende Gleichung:

$$C^8O^6,H^8C^8,H^4O^2 + Az^2H^6 = C^{12}H^{10}Az^2O^6 + C^4H^8O^2$$

2 Atome oxalſaures Methylen — 1 Atom Ammoniak — 1 Atom Oxamethylan — 1 Atom Holzgeiſt.

Was die eigentliche Zuſammenſetzung des Oxamethylans betrifft, ſo iſt hier dem, was man über das Oxamethan weiß, deſſen Natur im nächſten Kapitel beſprochen werden wird, nichts mehr beizufügen.

Das Oxamethylan löſt ſich im kochenden Alkohol auf.

Urethylan. (Uréthylane). Man hat gefunden, daß das chlorkohlenſaure Methylen ſich wie der oxychlorkohlenſaure Aether verhält, wenn man es mit Ammoniak zuſammenbringt. Es entwickelt ſich viel Wärme, die Subſtanz verſchwindet, es bildet ſich viel Salmiack und ein zerfließliches in Nadeln kryſtalliſirbares Produkt, welches Urethylan iſt.

3161. Wir ſchließen nun dieſes Kapitel mit einigen bemerkenswerthen Vergleichungen.

Das Methylenhydrat iſt iſomeriſch mit dem Alkohol
C^4H^4,H^2O — C^8H^8,H^4O^2

Das doppeltkohlenſ. Methylen mit der Zitronen- od. Aepfelſäure
C^4H^4,H^2O,C^4O^4 — $C^8H^4O^4,H^2O$

Das oxalſaure Methylen mit der kryſtalliſirten Bernſteinſäure
C^4H^4,H^2O,C^4O^3 — $C^8H^4O^3,H^2O$

Das ameiſenſaure Methylen mit der Eſſigſäure
$C^4H^4,H^2O,C^4H^2O^3$ — $C^8H^6O^3,H^2O$

Das eſſigſaure Methylen mit dem Ameiſenäther
$C^4H^4,H^2O,C^8H^6O^3$ — $C^8H^8,H^2O,C^4H^2O^3$

Das zitronenſaure Methylen mit waſſerfreiem Zucker
$C^4H^4,H^2O,C^8H^4O^4$ — $C^{12}H^{10}O^5$

Außer dieſen Iſomerien laſſen ſich noch viele andere denken, die man leicht durch Rechnung nachweiſen könnte. Wir haben hier abſichtlich nur diejenigen aufgeführt, welche ſich mit Ausnahme des doppeltkohlenſauren Methylens auf ſehr genau gekannte Körper beziehen. Was jene Verbindung betrifft, ſo wollten wir die Aufmerkſamkeit der Chemiker auf die Möglichkeit hinlenken, dieſen ſonderbaren Körper vielleicht noch aufzufinden, der dann wahrſcheinlich alle Eigenſchaften des Rohrzuckers oder Traubenzuckers beſitzen würde, obſchon er ſich von dieſen Subſtanzen durch ſeine Zuſammen-

ſetzung ſowohl, als durch die Natur ſeiner Gährungsprodukte weſentlich unterſcheiden würde.

Es müßte dann nämlich, während die Zucker bei der Gährung in Alkohol und Kohlenſäure zerfallen, das doppelt-kohlenſaure Methylen Kohlenſäure und Holzgeiſt geben.

Noch würde es zu voreilig ſeyn, wenn man die nützliche Anwendung, welche die oben beſchriebenen verſchiedenen Verbindungen in Zukunft vielleicht noch finden werden, jetzt ſchon voraus beſtimmen wollte; allein ich glaube, man darf die ſichere Ueberzeugung hegen, daß der Holzgeiſt unter den Handelsartikeln bald einen Rang einnehmen wird; denn es iſt ſehr wahrſcheinlich, daß entweder dieſer Körper ſelbſt oder ſeine Verbindungen bald auf irgend eine nützliche Weiſe angewendet werden.

Kapitel VIII.

Doppeltkohlenwaſſerſtoff und deſſen verſchiedene Verbindungen.

Der hiſtoriſchen Ordnung nach hätte eigentlich die Betrachtung der Verbindungen, die jetzt noch im Folgenden beſchrieben werden, denjenigen Verbindungen vorangehen ſollen, welche von dem Holzgeiſte unmittelbar abgeleitet ſind und die bei dieſem bereits betrachtet worden. Aber die einfachere Zuſammenſetzung des Methylens weiſt ihm den erſten Platz in der Reihe der Kohlenwaſſerſtoffe an.

Der Doppeltkohlenwaſſerſtoff iſt bereits (§. 487) ſo ausführlich betrachtet worden, daß wir hier nichts mehr beizufügen haben; die Verbindungen dieſes Körpers werden nun den Hauptgegenſtand dieſes Kapitels bilden. Es zerfallen dieſelben in mehrere Reihen: in einigen ſpielt derſelbe faſt die Rolle eines einfachen Körpers; in den meiſten übrigen aber wirkt er als kräftige Baſis. Endlich werden wir am Schluſſe dieſes Kapitels Verbindungen betrachten, welche von Doppelkohlenwaſſerſtoff oder deſſen Verbindungen herzuleiten ſind, in denen man aber dieſes Radikal nicht mehr wieder findet. Es iſt alſo klar, daß dieſe letztern Körper nur in Folge einer künſtlichen Anordnung hier hergeſtellt wurden, und daß ſie in andere Gruppen gebracht werden müſſen, ſobald die organiſche Chemie weitere Fortſchritte gemacht haben wird.

Doppeltkohlenwaſſerſtoff.

3162. Wir nennen hier den bereits oben (§ 487) unter dem Namen Kohlenwaſſerſtoff beſchriebenen Körper, Doppeltkohlenwaſſerſtoff, um jede Verwechslung zu vermeiden, indem dieſe Benennung allgemein angenommen iſt. Da wir nun den Doppeltkohlenwaſſerſtoff in ſeinen Verbindungen zu

betrachten haben, ſo nehmen wir ſein Aequivalent, welches durch vier Volumen ausgedrückt wird, als Atom an. Es enthält dieſes alſo:

8 At. Kohlenſtoff . .	306,08	oder	85,9
8 At. Waſſerſtoff .	50,00		14,1
1 At. Doppeltkohlenwaſſerſtoff	356,08		100,0

In dem bereits angeführten Artikel (§ 487), in welchem die Eigenſchaften des Doppeltkohlenwaſſerſtoffs abgehandelt wurden, iſt die einem einzigen Volum entſprechende Quantität als Atom angenommen worden, indem wir aber vier Volumen wie hier annehmen, werden die Formeln bedeutend vereinfacht.

Wir wollen nun die binären Verbindungen des Kohlenwaſſerſtoffs, ſeine Hydrate und die davon abſtammenden zuſammengeſetzten Körper und endlich ſeine verſchiedenen Salze nacheinander beſchreiben.

Oel der holländiſchen Chemiker.

Synon. Chlordoppeltkohlenwaſſerſtoff; Kohlenwaſſerſtoffchlor oder Chloräther. Liqueur des Hollandois.

Colin und Robiquet, Gilberts Annalen LIX, 12. — Morin, Ann. de Chim. et Ph. XLIII, 225. — Vogel, Kaſtners Archiv VII, 343. — Dumas, Ann. de Chim. et Ph. IIL, 185 und LVI, 145. — Liebig, ebendaſ. IL, 182. — Wöhler, ebendaſ. XXXVIII, 294 und XL, 97.

3163. Es iſt dieß ein Chlorid des Doppeltkohlenwaſſerſtoffs, welchem man ganz unpaſſende Namen gegeben hat, die nicht zu rechtfertigen ſind, wie z. B. Chloräther ꝛc.. Dieſer Körper folgt hinſichtlich ſeiner Erzeugung nicht den Geſetzen der Bildung der gewöhnlichen Aether, und wenn man ihn in dieſe Reihe von Körpern ſtellte, ſo rührt dieß nur daher, weil man einigen unbedeutenden phyſikaliſchen Eigenſchaften eine übertriebene Wichtigkeit beilegte.

Das Oel der holländiſchen Chemiker erhält man, wenn man in einen Ballon von fünfzehn bis zwanzig Liter Gehalt ölbildendes Gas leitet, was bereits durch mehrere woulfiſche Flaſchen gegangen iſt, von denen die erſte Aetzkalilauge enthält, welches die ſchweflichte Säure abſorbirt; die zweite

Flaſche iſt mit Weingeiſt gefüllt, welcher die Aetherdämpfe zurückhält und die dritte enthält Waſſer, welches den Alkoholdampf wiederum abſorbirt.

Hat man einige Zeit ölbildendes Gas in den Ballon geleitet, ſo läßt man feuchtes Chlorgas in denſelben treten. Die Temperatur ſteigt dann und man bemerkt, daß an den Wänden deſſelben das Oel der holländiſchen Chemiker nebſt etwas flüſſiger Salzſäure herabrinnt; außerdem bemerkt man noch etwas Oel, das von der Reaction des Chlors auf den Alkohol- oder Aetherdampf herrührt, der noch mit dem ölbildendem Gas gemengt iſt.

Das Oel der holländiſchen Chemiker erzeugt ſich ſehr langſam, wenn die Gaſe trocken ſind, dagegen wird die Bildung deſſelben ſehr durch die Gegenwart von Feuchtigkeit begünſtigt. Will man ein etwas beträchtliches Quantum dieſes Oels bereiten, ſo muß man ſo viel ölbildendes Gas anwenden als man wenigſtens aus einem Kilogramm Alkohol erhält. Man wäſcht die erhaltene Flüſſigkeit mit Waſſer, dann mit einer ſehr verdünnten Kalilauge und dekantirt dann.

In dieſem Zuſtand iſt ſie durch etwas Oel verunreinigt, welches von der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol- oder Aetherdampf herrührt, die ſtets noch das ölbildende Gas begleiten. Um dieſes Oel wegzuſchaffen, deſtillirt man die erhaltene Flüſſigkeit im Marienbad mit trocknem Chlorcalcium. Hierauf deſtillirt man ſie wiederholt mit ungefähr dem gleichen Gewichte konzentrirter Schwefelſäure und endlich noch zum dritten Mal mit waſſerfreiem Baryt.

Man kann dieſe Flüſſigkeit auch auf andere Weiſe darſtellen. Wenn man ölbildendes Gas in Antimonchlorid gehen läßt, ſo wird das Gas abſorbirt, es entbindet ſich viel Wärme, das Chlorid färbt ſich braun, entbindet keine Dämpfe mehr und fängt an, nach dem Oel der holländiſchen Chemiker zu riechen. Während des Erkaltens ſetzen ſich durchſichtige Kryſtalle von Antimonchlorür daraus ab. Deſtillirt man dieſe Flüſſigkeit, ſo geht ein liquider Körper über, der ſich in zwei Schichten abſondert, von denen die obere das Oel der holländiſchen Chemiker iſt, während die untere eine Auflöſung von Antimonchlorür in derſelben Flüſſigkeit iſt. Behandelt man nun

das Ganze mit konzentrirter Salzſäure und wäſcht den öligen Rückſtand mit Waſſer, ſo erhält man das Oel der holländiſchen Chemiker ganz rein. In der Retorte bleibt dann ſtarres Antimonchlorür zurück, welches durch Kohle ſchwarz gefärbt iſt.

Das Oel der holländiſchen Chemiker, ſey es nun auf die eine oder andere Weiſe bereitet, beſitzt folgende Eigenſchaften. Es iſt farblos, ſchmeckt ſüßlich aromatiſch und riecht eigenthümlich ätherartig. Sein ſpezif. Gewicht iſt 1,24 und der Dampf deſſelben wiegt 3,4484. Bei 85° kocht es, und bei der Temperatur von 9,3° hält ſein Dampf einer Queckſilberſäule von 0,0626 Meter das Gleichgewicht. Es iſt entzündlich und brennt mit grüner Flamme, indem ſich viel Salzſäure dabei entwickelt. Es deſtillirt ganz unverändert über. Die alkaliſchen Auflöſungen zerſetzen daſſelbe nicht. Läßt man es als Dampf durch eine rothglühende Röhre ſtreichen, ſo zerſetzt es ſich und liefert ſalzſaures Gas und Halb-Kohlenwaſſerſtoff; an den Wänden der Röhre ſetzt ſich Kohle ab. Dieſes Oel iſt zuſammengeſetzt aus

8 At. Kohlenſtoff	.	306,08	oder 24,3
8 At. Waſſerſtoff	.	50,00	4,1
4 At. Chlor	. .	885,28	71,6
		1241,36	100,0

Das Oel der holländiſchen Chemiker iſt eine ſehr beſtändige Verbindung; die konzentrirte Schwefelſäure verändert es nicht; es kann ſogar über dieſelbe deſtillirt werden, wie bereits oben erwähnt worden. Kali verhält ſich auf gleiche Weiſe gegen daſſelbe, und gerade ſo auch der waſſerfreie Aetzbaryt.

Das Kalium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur im erſten Augenblick nur wenig darauf ein, allein nach und nach beginnt die Reaction und die Flüſſigkeit wird endlich durch daſſelbe angegriffen. Durch gelinde Wärme wird dieſe Zerſetzung begünſtigt, und man erhält Chlorkalium und Doppeltkohlenwaſſerſtoff, der ſich als Gas entbindet.

Pfaff hat beobachtet, daß das Oel der holländiſchen Chemiker, wenn es unter Waſſer dem Sonnenlichte ausge-

ſetzt iſt, ſich in Eſſigäther und Salzſäure verwandelt. Die Reaction iſt ſehr einfach, nämlich

$$C^{16} H^{16} Ch^{8} + H^{8} O^{4} = C^{16} H^{16} O^{4} + Ch^{8} H^{8}$$

$$C^{16} H^{16} O^{4} = C^{8} H^{8}, H^{2} O + C^{8} H^{6} O^{3} \text{ Eſſigäther}$$

Es verdient dieſelbe aufs Neue wieder unterſucht zu werden, und es kann dieß vielleicht zu Verſuchen führen, welche über die Natur dieſer Flüſſigkeit weitere Aufklärung geben.

Bromdoppeltkohlenwaſſerſtoff (Kohlenwaſſerſtoffbrom).

Balard, Ann. de Ch. et Ph. XXXII, 376.

3164. Läßt man Brom tropfenweiſe in eine Flaſche fallen, welche Doppeltkohlenwaſſerſtoff enthält, ſo verwandelt ſich dieſes plötzlich in eine ölartige Subſtanz, welche eine Verbindung beider Körper iſt. Man reinigt dieſelben ebenſo wie das Oel der holländiſchen Chemiker.

Dieſe Verbindung iſt liquid, farblos, flüchtig, und riecht angenehm nach Aether. In der Rothglühhitze zerſetzt ſie ſich in Bromwaſſerſtoffſäure und Kohle. In Berührung mit einem brennenden Körper gebracht, entzündet es ſich und brennt unter Bildung eines dicken Rauches, der mit viel Bromwaſſerſtoffſäure gemengt iſt.

Balard glaubt, dieſe Verbindung bilde ſich auch, wenn die durch Chlor gelb gefärbten Mutterlaugen der Salinen deſtillirt werden. Wenn es ſich alſo verhält, und die Meinung Balards verdient alles Zutrauen, ſo wäre es ſehr wünſchenswerth durch die Analyſe genau die Natur dieſes auf beiderlei Weiſe bereiteten Körpers zu erforſchen. Dem Entdecker des Broms kömmt es zu, uns mit der in der Mutterlauge exiſtirenden organiſchen Subſtanz näher bekannt zu machen, welche Doppeltkohlenwaſſerſtoff an das Brom abgibt.

Joddoppeltkohlenwaſſerſtoff (Kohlenwaſſerſtoffjod).

Faraday, Ann. de Ch. et Ph. XVI, 88.

3165. Faraday erhielt, indem er Jod in einem mit ölbildendem Gaſe erfüllten Ballon den Sonnenſtrahlen ausſetzte, Kryſtalle von einer neuen Verbindung, welche ſich nach

und nach erzeugt hatte, ohne daß Jodwaſſerſtoffſäure dabei ſich bildete. Wird dieſe Subſtanz durch Aetzkali gereinigt, ſo zeigt ſie folgende Eigenſchaften:

Sie iſt farblos, kryſtalliniſch, ſchmeckt ſüßlich und riecht angenehm; die Elektrizität leitet ſie nicht. Erhitzt man ſie, ſo ſchmilzt ſie und verflüchtigt ſich zuletzt. Der Dampf verdichtet ſich in prismatiſchen oder tafelförmigen Kryſtallen. Bei höherer Temperatur zerſetzt ſie ſich und ſcheidet Jod ab. In der Flamme einer Lampe brennt ſie und liefert Jod und Jodwaſſerſtoffſäure.

In Alkohol und Aether iſt dieſe Verbindung auflöslich, dagegen löſt ſie ſich weder im Waſſer noch in den Alkalien oder in den Säuren auf. Zwiſchen 150 und 200° wird ſie durch konzentrirte Schwefelſäure zerſetzt. Sehr intereſſant würde es ſeyn, wenn man dieſen Körper einer genauen Analyſe unterwerfen wollte.

Alkohol oder Bihydrat des Doppeltkohlenwaſſerſtoffs.

Syn. Weingeiſt; Weinalkohol. Lat. Spiritus vini; Alcohol. Franz. Alcool; Esprit de vin.

Lowitz, Crell. Ann. 1796. I, 195. Richter, ebend. 1796. II, 211. Dubuc, Schweigger Journ. XIX, 292. Th. Sauſſure, Gilberts Ann. XXIX, 118 u. 268. Derſelbe, Ann. de Chim. LXXXIX, 273. Gay-Luſſac, ebend. VC, 311. Houton, Schweigg. Journ. XIX, 301 und Gilbert Ann. XXVIII, 349. Sömmering, Journ. de Pharm. XV, 105. Hutton, Biblioth. univ. LIII, 3. Fabroni Ann. de Chim. XXX, 222. von Marum ebendaſ. XXI, 322. Chaptal ebendaſ. XXXV, 3 u. XXXVI, 113 u. XXXVII, 3. Brande, Ann. de Chim. et Ph. VII, 76. Pajot des Charmes, ebendaſ. XXIX, 328. Dumas und Boullay, Poggend. Ann. XII, 93. Rudberg, Pogg. Ann. XIII, 196. S. auch Fechner Rep. d. org. Chem. I, 334 u. II, 671. Graham, Schweigg. Journ. IV, 183. Tralles, Gilbert Ann. XXXVIII, 349.

3166. Der Alkohol iſt ein Produkt, deſſen Entdeckung man Arnold de Villeneuve, einem berühmten Chemiker, der 1300 nach Chr. G. in Montpellier lebte, zuſchreibt. Wahrſcheinlich aber war ſeine Exiſtenz ſchon früher bekannt, denn

man kannte ſchon lange den Gebrauch der zu ſeiner Bereitung erforderlichen Deſtillirapparate.

Der Alkohol bildet ſich ſtets bei der Gährung zuckerhaltiger Flüſſigkeiten. Man ſcheidet ihn durch Deſtillation aus den verſchiedenen geiſtigen Flüſſigkeiten, die durch Gährung gewonnen werden, und zwar entweder in den wärmern Ländern Europa's aus Wein und im Norden aus Kartoffeln oder verſchiedenen Getreidarten.

Es genügt hier einſtweilen die Angabe, daß der Alkohol ſich aus Branntwein oder beſſer noch aus dem gewöhnlichen im Handel vorkommenden Weingeiſt durch verſchiedene Verfahrungsarten abſcheiden läßt. Das einfachſte Verfahren beſteht darin, daß man friſch ausgeglühten, ganz entwäſſerten Kalk noch warm in eine Deſtillirblaſe oder in eine Retorte bringt, und darin ganz erkalten läßt. Man gießt auf dieſen Kalk ein dem ſeinigen gleiches Gewicht käuflichen Weingeiſt und läßt das Gemenge 24 Stunden lang ruhig ſtehen. Nach Ablauf dieſer Friſt deſtillirt man nun ganz langſam im Waſſerbad. Das erhaltene Produkt iſt reiner Alkohol. Die zuletzt aufgefangenen Antheile enthalten jedoch immer noch etwas Waſſer und müſſen beſonders aufbewahrt werden. Sollte der angewandte Weingeiſt zu ſchwach geweſen ſeyn, ſo würde durch eine einzige Deſtillation nicht alles Waſſer aus ihm abgeſchieden werden können, und man muß dann die Operation mit Kalk noch einmal wiederholen. Sobald das ſpezifiſche Gewicht des erhaltenen Alkohols bei wiederholter Deſtillation über Kalk ſich nicht mehr ändert, ſo kann man ihn als ganz rein betrachten.

Statt des Kalkes kann man auch friſch ausgeglühtes kohlenſaures Kali oder geſchmolzenes eſſigſaures Kali anwenden; da aber dieſe beiden Salze keinen beſondern Vortheil darbieten, ſo wendet man gewöhnlich den Kalk bei der Deſtillation an. Das kohlenſaure Kali kann auf eine andere Weiſe gebraucht werden, welche Raymund Lullius zuerſt bekannt machte. Wenn man waſſerhaltigen Alkohol mit trocknem kohlenſaurem Kali zuſammenbringt, ſo bemächtigt ſich dieſes des Waſſers und löſt ſich darin auf, während der entwäſſerte Alkohol darüber ſchwimmt.

Auch andere mehr oder weniger geeignete Körper hat man zur Entwäſſerung des Alkohols anzuwenden verſucht, wie z. B. gebrannten Gyps, geglühten Thon, kohlenſaures und ſchwefelſaures Natron, und hat ſich dadurch überzeugt, daß zwar alle dieſe Körper geeignet ſind, den Alkohol bis auf einen gewiſſen Grad zu konzentriren, daß ſie aber durchaus das Waſſer nicht gänzlich daraus zu entfernen vermögen; nur diejenigen Körper, welche das Waſſer äußerſt begierig anziehen, können zu dieſen Reſultat führen. Unter dieſen aber gibt es mehrere, deren Anwendung andere dabei obwaltende Umſtände verbieten. Die Schwefelſäure, Phosphorſäure und Arſenikſäure z. B. zerſtören den Alkohol und verwandeln ihn in Aether. Aetzkali und Natron verändern ihn ebenfalls, beſonders wenn die Luft auf das Gemenge frei einwirken kann. Das Chlorcalcium löſt ſich im Alkohol faſt ebenſo leicht wie im Waſſer auf, woraus folgt, daß bei der Deſtillation dieſer Körper den Alkohol erſt bei einer Temperatur fahren läßt, die ſeinen Siedepunkt überſteigt und bei welcher er ſelbſt wieder eine Spur Waſſer verliert. Man darf alſo hinſichtlich der Anwendung dieſer verſchiedenen Stoffe wenig hoffen, außer etwa von Letzterem, den man ſchon häufig ſtatt des gebrannten Kalkes anwendet.

Man glaubt beobachtet zu haben, daß durch die verſchiedenen Deſtillationen, die zur Entwäſſerung des Weingeiſtes erforderlich ſind, der Alkohol in ſeiner Miſchung durch die Reaction einiger der angewendeten Stoffe verändert würde. Es iſt aber ziemlich wahrſcheinlich, daß die Veränderung, welche man in dem Geſchmacke und andern phyſikaliſchen Eigenſchaften wahrnimmt, nur allein davon herrührt, weil er nun begierig Waſſer anzieht, und daß demnach ſeine chemiſche Miſchung unverändert geblieben iſt.

Man hat ferner geglaubt, und dieß verdient nur deshalb einige Aufmerkſamkeit, weil viele Chemiker zu verſchiedenen Zeiten dieſe Beobachtung gemacht haben, daß das Deſtillationsprodukt immer etwas von der fixen zur Entwäſſerung angewandten Subſtanz enthielte. Der durch Kalk entwäſſerte Alkohol ſoll Spuren von Kalk enthalten, wodurch er die Eigenſchaft erhält, den Veilchenſyrup grün zu färben;

auch andere Konzentrations-Subſtanzen will man darin gefunden haben, was im allgemeinen auch als wahr angenommen werden darf. Allein man darf nicht glauben, daß dieſe Körper ſich wirklich verflüchtigt haben, ſondern man muß einfach annehmen, daß dieſelben bei der Deſtillation bloß mechaniſch herübergeriſſen werden, was immerhin ſchwer zu vermeiden iſt, ſelbſt wenn man auch mit einer Deſtillirblaſe operirt.

3167. Zur Rectifikation des Weingeiſtes hat man andere Methoden vorgeſchlagen, allein ſie ſind nicht als praktiſch zu betrachten; übrigens ſind ſie ſehr intereſſant und werfen viel Licht auf die Eigenſchaften des Alkohols.

Stellt man in den luftleeren Raum Weingeiſt neben ein Gefäß mit gebranntem Kalk, ſo verliert jener nach und nach ſein Waſſer und verwandelt ſich in abſoluten Alkohol.

Dieſes Reſultat iſt leicht erklärlich, denn der Kalk, der keine Verwandtſchaft zum Alkoholdampf hat, vermag dieſen aus den damit erfüllten Raum nicht wieder zu entfernen, und iſt dieſer einmal damit geſättigt, ſo kann er nicht mehr davon aufnehmen. Das Waſſer dagegen wird durch den Kalk abſorbirt in dem Maaße als es verdampft und verbindet ſich ſo gänzlich mit dem Kalk, mit dem es ein Hydrat bildet. Dieſes Verfahren iſt langwierig und koſtſpielig, denn eine Portion Alkohol deſtillirt über und rinnt an den Seitenwänden der Glocke oder auf den Teller der Luftpumpe herab. Man benützt daher daſſelbe nicht, wenn es ſich darum handelt, abſoluten Alkohol zu bereiten. Es leuchtet von ſelbſt ein, daß man ſich des Chlorcalciums nicht ſtatt des Aetzkalkes bedienen kann, denn bei einem gewiſſen Punkt würde es den Alkohol und das Waſſer mit faſt gleicher Leichtigkeit abſorbiren, ſo daß die Operation von ſelbſt aufhören würde, noch ehe der Alkohol waſſerfrei wäre.

Pajot Descharmes, der dieſes Verfahren zuerſt in Vorſchlag brachte, wandte Chlorcalcium an und begnügte ſich damit, unter eine Glocke zwei Gefäße zu ſtellen, von denen das eine das Chlorcalcium und das andere den zu konzentrirenden Weingeiſt enthält. Die alſo bewirkte Rektifikation geht langſam, iſt minder vollkommen und verurſacht einen

großen Verluſt an Alkohol. Graham empfahl ſpäter den Aetzkalk ſtatt des Chlorcalciums und der Luftpumpe.

Es gibt noch ein ganz eigenthümliches Verfahren, um den Branntwein oder ſelbſt den Weingeiſt zu konzentriren; es beſteht darin, daß man dieſe Flüſſigkeiten in eine Blaſe oder überhaupt in eine thieriſche Membran bringt. Das Waſſer dringt nun allmählig durch die thieriſche Haut und verdampft, während der Alkohol ſich konzentrirt. Die Membran hat alſo mehr Anziehung zum Waſſer als der Alkohol, daher dringt jenes durch dieſelbe und verdampft auf deren Oberfläche, während der Alkohol dadurch konzentrirt wird. Dieſes Verfahren iſt jedoch langwierig und liefert ſtets Alkohol, der etwas Fett aufgelöſt enthält und folglich aufs Neue deſtillirt werden muß. Sömmering, der dieſe Methode zuerſt kennen lehrte, räth die Blaſe innen mit einer oder zwei Schichten Leim zu überziehen.

Die Perſonen, welche mit Schmugglen von Weingeiſt ſich abgeben, bringen häufig denſelben in Blaſen nach Paris, welche ungefähr bis zu zwei Dritteln mit angefüllt ſind und unter der Kleidung auf den Bauch, den Rücken oder die Bruſt gelegt werden und ſo die Form des Körpers annehmen. Dieſe Leute haben ſchon lange bemerkt, daß der Weingeiſt, nachdem er längere Zeit in dieſen Blaſen geweſen war, an Volum verloren, an Gehalt aber gewonnen hatte, was ſich aus oben erwähnten Konzentrationsmethoden genügend erklärt.

3168. Der reine Alkohol iſt ein farbloſes, äußerſt flüſſiges Liquidum, das ſich viel leichter als das Waſſer bewegt, ſchwach aber angenehm riecht und einen ſcharfen und brennenden Geſchmack beſitzt, der aber durch Verdünnen mit Waſſer bedeutend ſchwächer wird. Dieſer brennende Geſchmack rührt zum Theil daher, weil er den lebendigen weichen Theilen, mit denen er in Berührung gebracht wird, Waſſer entzieht und ſie zum Gerinnen bringt, wenn ſie von eiweißartiger Beſchaffenheit ſind. Deshalb verurſacht auch der in die Adern eingeſpritzte Weingeiſt einen plötzlichen Tod, indem er das Blut gerinnen macht. Selbſt auf die zartere Haut des Körpers kann er ſo kräftig einwirken, daß dieſe Theile abſterben, und wenn er in den Magen kommt, ſo zieht er ſogar den

Tod oft nach ſich. Dieſe giftigen Wirkungen hören auf, wenn er verdünnt iſt; in kleinen Gaben genommen, erregt er die Körperkraft, während er dagegen in größern Doſen ſie zerſtört und Trunkenheit verurſacht.

Brodie und Orfila haben ſehr genaue Verſuche mit dem Alkohol angeſtellt und dadurch die Art, wie er auf die thieriſche Oekonomie wirkt, näher erforſcht. In die Adern eingeſpritzt, tödtet er mechaniſch dadurch, daß er das Blut gerinnen macht. In das Zellgewebe eingeſpritzt, wird er abſorbirt und führt bald den Tod herbei. Das Blut iſt dann rings um die Stelle, an welcher operirt wurde, geronnen. Endlich führt er auch, wenn er in den Magen gebracht wird, den Tod herbei und es zeigt ſich dann eine dreifache Komplikation der Erſcheinungen, welche herrühren, theils von der Einwirkung auf innere Magenhäute, die ſich ſtark entzünden, theils von der Einwirkung auf das Blut, welches gerinnt und endlich von der Einwirkung auf das Gehirn. Die letztere beginnt nur durch eine Aufregung des Organs und endigt, wie bekannt, durch eine gänzliche Abſpannung oder Fühlloſigkeit.

Das ſpezifiſche Gewicht bei der Temperatur von 15° iſt 0,7947, bei 17° iſt es 0,97235, bei 20°—0,791, bei 78,41°—0,73869. Dieſe Dichtigkeiten beziehen ſich auf die des Waſſers, welches bei ſeiner größten Dichtigkeit als Einheit angenommen wurde. Nach Desprez iſt die ſpezifiſche Wärme des Alkohols 0,52.

Noch hat man den Alkohol nicht in feſtem Zuſtand darſtellen können, ſelbſt nachdem man ihn bis 59° unter Null erkältet hatte. Hutton verſichert indeſſen, daß es ihm gelungen ſey, Alkohol von 0,802 bei einer Kälte von 79° feſt darzuſtellen. Der Alkohol hatte ſich in drei Schichten getheilt; die unterſte Schicht war die ſtärkſte und Hutton hielt ſie für reinen Alkohol. Sie enthielt rechtwinklig-vierſeitige Säulen, mit pyramidaler Zuſpitzung. Dieſe Flüſſigkeitsſchicht verbreitete rauchähnliche Dämpfe und einen ſehr ſtarken Alkoholgeruch. Die beiden obern Schichten, welche man von der vorigen trennen konnte, waren gelb. Alle drei Schichten vermengten ſich beim Aufthauen wieder miteinander und gaben eine einzige Schicht gewöhnlichen Alkohol. Da Hutton ſein

Verfahren, eine ſo große Kälte zu erzeugen, nicht bekannt gemacht hat, ſo konnten ſeine Verſuche nicht wiederholt werden. Man darf übrigens ſeine Reſultate nicht ſo unbedingt annehmen, weil er nie auf die Zweifel, die man dagegen aufſtellte, geantwortet hat.

Gay-Luſſac hat die Zuſammenziehung beſtimmt, welche der Alkohol von ſeinem Siedepunkt an abwärts erleidet; die Reſultate ſeiner Beobachtungen finden ſich in folgender Tafel vereinigt, in welcher das Volum des Alkohols bei ſeinem Siedepunkt als 1,000 angenommen iſt.

Temperatur nach der Centeſimal-Scala.	Volums des Alkohols.	Temperatur nach der Centeſimal-Scala.	Volum des Alkohols.
78,4	1000,0	38,4	954,4
73,4	994,4	33,4	948,9
68,4	988,6	28,4	943,6
63,4	982,5	23,4	938,6
58,4	975,7	18,4	934,0
53,4	970,9	13,4	929,3
48,4	965,3	8,4	924,5
43,4	960,0	3,4	919,9

Nach Gay-Luſſac ſiedet der Alkohol bei dem Barometerſtand 0,76 Meter bei der Temperatur von 78,41°. Ein Volum kochender Alkohol gibt 488,3 Volume Alkoholdampf; wenn nämlich das Volum des Letztern bei 100° beſtimmt wird. Die Dichtigkeit des Alkoholdampfes iſt nach Gay-Luſſac 1,6133 oder nach ſeiner Zuſammenſetzung berechnet gleich 1,6011. Nach Desprez verhält ſich die gebundene Wärme des Alkohols zu der des Waſſers wie 331,9 zu 531.

3169. Bei höhern Hitzgraden wird der Alkohol in gasförmige Produkte zerſetzt, welche auf gleiche Volume Waſſerſtoff, Halbkohlenwaſſerſtoff und Kohlenwaſſerſtoff ſich reduziren laſſen müſſen. Th. von Sauſſure, der die Miſchung des Alkohols näher ſtudirt hat, ließ durch eine rothglühende Porzellanröhre Alkoholdampf ſtreichen. Die Operation wurde ſo langſam ausgeführt, daß ſie vierzehn Stunden dauerte. Es ſetzte ſich auf die innern Röhrenwände eine Spur von Kohle ab. Die gasförmigen Produkte wurden durch eine lange mit Eis umgebene Röhre geleitet, in der etwas von

einem flüchtigen, blätterig kryſtalliniſchen Körper ſich abſetzte. Es war ohne Zweifel Naphtalin; dieſes war aber zugleich von einem andern flüſſigen und ölartigen Produkt begleitet, welches bräunlich gefärbt, empyreumatiſchen benzoeähnlichen Geruch beſitzt. Das Gasgemenge von 0,586 ſpezif. Gewicht, in welchem der Kohlenſäuregehalt höchſtens 0,005 beträgt, abſorbirte 1,22 ſeines Volums Sauerſtoffgas, indem es 0,8115 kohlenſaures Gas gab. Alſo zeigt dieſes Gas, gerade wie der Doppeltkohlenwaſſerſtoff, zwiſchen der Kohlenſäure, die es *bildet* und dem Sauerſtoffgas, welches es verzehrt das *Verhältniß* von 3 : 2, was in ſeinen Elementen, die zur Bildung von Waſſer und Doppeltkohlenwaſſerſtoff erforderlichen Verhältniſſe andeutet.

Läßt man durch ein Gemenge von Sauerſtoff und Alkoholdampf einen elektriſchen Funken ſchlagen, ſo entzündet ſich letzterer und brennt mit Exploſion. Der Alkoholdampf erfordert das dreifache ſeines Volums Sauerſtoffgas und liefert das doppelte Volum Kohlenſäure und das dreifache Volum Waſſerdampf. Entzündet man den Alkohol im Kontakte mit der Luft, ſo fängt deſſen ganze Oberfläche Feuer und brennt mit hoch lodernder blaſſer Flamme. Hält man große kalte Körper in die Flamme des reinen brennenden Alkohols, ſo ſetzt ſich an dieſe etwas Ruß ab. Der ſchwache Alkohol brennt ſchwieriger und mit blauer minder leuchtender Flamme, und ſetzt auch keinen Ruß ab.

Verbrennt man den Alkohol mittelſt eines Dochtes, um welchen man einen ſpiralförmig gebundenen Platindraht geſetzt hat, und löſcht dann die Flamme plötzlich aus, ſo *glüht* der Platindraht fort, ſo lange noch Alkohol vorhanden iſt. Die Verbrennung des Alkoholdampfes geht ununterbrochen fort, ſie findet aber unvollkommen ſtatt und es bildet ſich außer Kohlenſäure und Waſſer unreine Eſſigſäure, die man Lampenſäure genannt hat, und welche als ſtechend unangenehm riechender Dampf ſich verflüchtigt.

Bringt man Platinſchwarz mit einer kleinen Menge Alkohol in Kontakt, ſo erhitzt ſich dieſes bis zum Erglühen und entzündet den Alkohol, der ſich in Waſſer und Kohlenſäure verwandelt. Befeuchtet man das Platinpulver ſtärker, oder

bringt man es, was noch beſſer iſt, mit Luft in Berührung, welche Alkoholdämpfe enthält, ſo findet die Verbrennung bei noch niedrigerer Temperatur ſtatt; der Sauerſtoff wird auch abſorbirt und es bildet ſich durch die Oxydation des Alkohols wirkliche konzentrirte Eſſigſäure, deren Dämpfe in dem Maaße als ſie ſich bilden, ſich auch wieder verflüchtigen. Dieſe merkwürdige Erſcheinung iſt von E. Davy entdeckt und nachher von Döbereiner ſorgfältig ſtudirt worden.

Der letztere Chemiker hat bewieſen, daß die Eſſigſäure nicht das einzige Produkt der Verbrennung des Alkohols unter Einfluß des Platinſchwarzes iſt, ſondern daß durch dieſe Reaction zugleich auch ein eigenthümlicher ätheriſcher Körper gebildet wird, den wir weiter unten als Acetal beſchreiben werden.

Liebig hat beobachtet, daß wenn die Produkte der langſamen Verbrennung des Alkohols durch Platinſchwarz mit Aetzkali in Kontakt gebracht werden, ſich eine gelbe Subſtanz abſetzt, deren Natur noch nicht bekannt iſt. Derſelbe Chemiker verſichert auch, daß gewiſſe Varietäten von fein zertheiltem Platin, z. B. dasjenige, welches man erhält, indem man das Chlorplatin durch Zink fällt, den Alkohol unter Sauerſtoffabſorption zerſetzen, ohne daß weder Eſſigſäure noch Kohlenſäure erzeugt wird. Ohne Zweifel bildet ſich ein neues gasförmiges Produkt, was aber noch nicht näher unterſucht worden iſt *).

Läßt man alle die erwähnten zufälligen Umſtände unbeachtet, ſo iſt wenigſtens gewiß, daß der Alkohol unter dem Einfluſſe der Luft und des Platinſchwarzes Waſſer und Eſſigſäure gibt, welche ſich nach folgender Formel bilden:

$$C^8 H^{12} O^2 + O^4 = C^8 H^8 O^4 + H^4 O^2$$

Die hauptſächlichſten Folgerungen, die ſich daraus ergeben, ſind bereits anderwärts beſprochen worden.

Statt des Platinſchwarzes kann man auch minder fein zertheiltes Platin anwenden, allein man muß daſſelbe dann vorher auf 60 bis 100° erhitzen.

*) Hr. Prof. Liebig hat dieſen Gegenſtand bereits näher erforſcht. S. Poggendorff Annalen. Bd. 36. S. 275. Einen Auszug dieſer intereſſanten Abhandlung laſſen wir als Zuſatz nach dem Artikel Äther folgen. A. u. E.

Erſetzt man bei dieſer Reaction die atmosphäriſche Luft durch Sauerſtoffgas, ſo erglüht das Platinſchwarz ſtets lebhaft. Befeuchtet man z. B. Platinſchwarz mit Alkohol und bringt das feuchte Pulver in eine Flaſche Sauerſtoffgas, ſo findet augenblicklich eine lebhafte Verbrennung ſtatt; das Pulver wird rothglühend und ſprüht Funken; der Alkohol entzündet ſich und der Prozeß iſt bald beendigt, weil jener ſchnell verzehrt iſt.

3170. Schon Th. von Sauſſure erforſchte die Zuſammenſetzung des Alkohols, indem er denſelben durch Feuer zerſetzte. Gay-Luſſac beſtimmte ſein Atomgewicht, indem er die Dichtigkeit ſeines Dampfes fand. Eine unmittelbare Analyſe dieſer Flüſſigkeit mittelſt Kupferoxyd haben Boullay und ich geliefert, und unſere Unterſuchungen über die Aether haben jene erſteren Reſultate beſtätigt. Der Alkohol beſteht demnach aus

8 At. Kohlenſtoff	. .	306,08 oder	52,67
12 At. Waſſerſtoff	. .	75,00	12,90
2 At. Sauerſtoff	. .	200,00	34,43
1 At. Alkohol	. . .	581,08	100,0

oder anders ausgedrückt aus

4 Vol. Doppeltkohlenwaſſerſtoff		356,08	61,27
4 Vol. Waſſer	. . .	225,00	38,73
4 Vol. Alkohol	. . .	581,08	100,00

3171. Bei niedriger Temperatur erleidet der Alkohol an der Luft keine ſchnelle Veränderung, auſſer daß er eine gewiſſe Menge Waſſer anzieht und ſchwächer wird, wenn die Luft feucht iſt. Zugleich abſorbirt er etwas Luft, die aber durch Kochen leicht wieder ausgetrieben werden kann. Der Alkohol abſorbirt von Sauerſtoffgas mehr als das Waſſer; nach Sauſſure nimmt er 0,16 ſeines Volums auf, während das Waſſer nur 0,065 davon abſorbirt.

Eine Temperatur von 100 oder 120° ändert die Einwirkung der Luft auf den Alkohol. Es findet dann jene langſame Verbrennung ſtatt, von der bereits weiter oben die Rede war, und welche die Bildung von Eſſigſäure bewirkt. Dieſe Säure kann ſich auch bei gewöhnlicher Temperatur bilden, aber dann geht der Prozeß außerordentlich langſam vor ſich.

3172. Der Alkohol hat eine ſtarke Verwandtſchaft zum Waſſer, und wenn man ihn damit miſcht, ſo wird etwas Wärme frei. Miſcht man ihn dagegen mit Schnee oder geſtoßenem Eis, ſo wird Kälte erzeugt, denn bringt man z. B. waſſerfreien Alkohol von 0° Temp. mit Schnee von 0° zuſammen, ſo kann die Temperatur bis auf — 37° fallen, wenn das angewendete Schneequantum dasjenige, welche der Alkohol ſchmelzen kann, etwas überſteigt.

Mengt man Alkohol mit Waſſer, ſo findet eine Volumverminderung ſtatt, welche ſo lange noch zunimmt, bis das Gemenge aus 100 Th. Alkohol und 116,23 Th. Waſſer beſteht. Nach Rudberg enthalten 100 Volume dieſes Gemenges bei 15° Temp. 53,739 Volume waſſerfreien Alkohol und 49,836 Waſſer, welche ſich um 3,775 Volume zuſammengezogen haben, d. h. 103,775 haben 100 gegeben. Sein ſpez. Gewicht iſt 0,927 bei 15°. Von dieſem Punkt an wird die Volumverminderung nach und nach immer geringer, hört endlich ganz auf und es ſcheint ſogar zuletzt eine Volumvermehrung einzutreten. Thillaye hat wirklich früher ſchon die Beobachtung gemacht, daß wenn man ſehr waſſerhaltigen Alkohol, deſſen ſpez. Gewicht z. B. 0,954 bei 15° iſt, mit einem gleichen Volum Waſſer miſcht, ſo ſteigt deſſen ſpezif. Gewicht auf 0,9768. Veränderte ſich das Volum des Weingeiſtes und Waſſers nicht, ſo würde die Dichtigkeit des Gemenges 0,9772 ſeyn müſſen.

Nicht minder gewiß iſt es, daß auch der Alkohol und das Waſſer ſich immer zuſammenziehen, wenn ſie miteinander gemiſcht werden, und dieß gilt für jedes Miſchungsverhältniß. Nimmt man aber waſſerhaltigen Alkohol, ſo daß das Gemiſch ſich ſtark zuſammenzieht, ſo iſt begreiflich, daß, indem man eine gewiſſe Menge Waſſers hinzugibt, die urſprüngliche Kontraktion abnimmt und ſelbſt als Ausdehnung erſcheinen kann.

Alle dieſe Reſultate werden klarer, wenn man folgende von Rudberg berechnete Tafel ſtudirt. Sie gründet ſich auf die Verſuche, welche Gay-Luſſac mit reichhaltigerem Weingeiſt bis herab zu 30 Proz. Gehalt anſtellte und die Tralles für die folgende Grade auffand.

Alkoholvolume, die in 100 Th. enthalten ſind.	Zuſammenziehung, in Prozenten des Volums der Flüſſigkeit ausgedrückt.	Alkoholvolume, die in 100 Th. enthalten ſind.	Zuſammenziehung, in Prozenten des Volums der Flüſſigkeit ausgedrückt.
100	0	50	3,745
95	1,18	45	3,64
90	1,94	40	3,44
85	2,47	35	3,14
80	2,87	30	2,72
75	3,19	25	2,24
70	3,44	20	1,72
65	3,615	15	1,20
60	3,73	10	0,72
55	3,77	5	0,31

Dieſe Tafel gibt das Maximum der Zuſammenziehung bei einem Gehalt von 55 Proz. abſoluten Alkohol an; Rudberg aber hat es durch ſeine Verſuche für den Gehalt von 54 Proz. Alkohol beſtimmt. Man hat alſo:

	Dem Volum nach.	Dem Gewicht nach.	Sauerſtoffgehalt.	
Alkohol	54,00	42,91	44,78	1
Waſſer	49,77	49,77	44,25	3
	103,77	92,68		

Der Alkohol bildet demnach mit dem Waſſer ein Hydrat $C^8 H^{12} O^2 + H^{12} O^6$, welches dadurch ſchon ſich als eine beſtimmte Verbindung charakteriſirt, daß ſeine Bildung dem Maximum der Zuſammenziehung entſpricht, welche beide Körper bei ihrer Miſchung erleiden.

Die abſolute Zuſammenziehung variirt mit der Temperatur. Aus den Verſuchen von Tralles hat man folgende Reſultate gefunden:

bei + 4°	3,97
bei + 14°	3,77
bei + 17,5°	3,60
bei + 37,5°	3,31

woraus man erſieht, daß ſie ſich mit der Temperatur gleichmäßig vermindert, ein Reſultat, was leicht voraus zu ſehen war, denn es ſtimmt mit der verminderten Zuſammenziehung, welche ſtets durch die gegenſeitige Entfernung der kleinſten Theilchen von einander verurſacht werden muß, ganz überein.

Miſcht man Alkohol mit Waſſer, ſo vermindert ſich ſeine Flüchtigkeit ebenſo wie ſeine Ausdehnung, die er durch die Wirkung der Wärme erleidet. Deſtillirt man aber den wäßrigen Alkohol, ſo iſt der übergegangene Antheil ſtets reicher an Alkohol als die im Deſtillirgefäß zurückbleibende Portion, und die Temperatur bei welcher die Flüſſigkeit kocht, ſteigt allmählig.

3173. Der Alkohol löſt einige Tauſendtel Schwefel auf. Die in der Siedhitze geſättigte Auflöſung ſetzt beim Erkalten kleine körnige, ſtark glänzende und faſt farbloſe Kryſtalle ab. Dieſe Auflöſung riecht eigenthümlich und unangenehm nach Schwefelleber. Das Waſſer fällt den Schwefel daraus. Um eine mehr ſchwefelhaltige Auflöſung zu bereiten, gebrauchte Lauraguais den Kunſtgriff und brachte beide Körper in Dampfgeſtalt zuſammen. Zu dem Ende läßt man den Schwefel in einem Deſtillirgefäß kochen, das mit einem Helm verſehen iſt, in welchem man eine Flaſche mit Alkohol hängt. Es verdichtet ſich eine röthlichgelbe Flüſſigkeit, welche Schwefelwaſſerſtoff enthält, der auf Koſten des Alkohols gebildet worden und die Eigenſchaft beſitzt, Metallauflöſungen zu fällen. Lauraguais ſchätzt die auf dieſe Weiſe vom Alkohol aufgelöſte Schwefelmenge ungefähr auf 1 Prozent.

Der Alkohol löſt auch den Phosphor auf, und dieſer erfordert zur Auflöſung 320 Th. kalten und 240 Th. kochenden Alkohol; beim Wiedererkalten ſetzt ſich der überſchüſſig aufgelöſte Phosphor wieder ab. Wird die geſättigte Auflöſung mit der Luft in Berührung gebracht, ſo leuchtet ſie im Dunkeln, beſonders wenn man ſie mit Waſſer miſcht. Setzt man eine zur Hälfte mit einer ſolchen Auflöſung gefüllte Flaſche in ein Gefäß mit kochendem Waſſer, ſo bilden die phosphorhaltigen Alkoholdämpfe, welche aus der Flaſche fortgehen, noch ehe die Flüſſigkeit den Siedepunkt erreicht, im Dunkeln eine mehrere Zoll hohe ſchwache Flamme, die aber nicht wärmt.

Das Chlor wird durch den Alkohol abſorbirt, dieſer dadurch aber zerſetzt. Es bildet ſich viel Salzſäure und verſchiedene Produkte, welche wir weiter unten betrachten werden. Dieſe Produkte ſind Eſſigäther, ein chlorhaltiges Oel, welches ich Chloralkoholöl nenne und endlich zwei ſehr aus-

gezeichnete Körper, welche Chloral und Chloroform genannt wurden.

3174. Das Brom wirkt ohne Zweifel ganz ähnlich wie das Chlor auf den Alkohol. Man kennt wenigſtens bereits das Bromal und Bromoform.

Um Bromal darzuſtellen, gießt Löwig Brom in abſoluten Alkohol. Es findet dann eine lebhafte Reaction ſtatt, begleitet von beträchtlicher Wärmeentbindung, wobei viel Bromwaſſerſtoffſäure gebildet wird. Mit der Flaſche, in welcher das Gemiſch gemacht wird, verbindet man drei woulf'ſche Flaſchen; die erſte bleibt leer, in die zweite gibt man Waſſer und in die dritte eine Alkaliauflöſung. Die Reaction hat erſt dann vollſtändig ſtatt gefunden, nachdem man zu einem Theil Alkohol ungefähr 15—20 Th. Brom gegeben hat.

In der leeren Flaſche findet man Bromal, Hydrobromäther und eine kryſtalliniſche Subſtanz, welche man für Bromkohlenſtoff hält. In der Flaſche, in welcher das Gemenge gemacht worden, bleibt Bromal mit Bromalkoholöl gemiſcht zurück.

Man gibt die Produkte dieſer beiden Flaſchen zuſammen und ſchüttelt ſie mit Schwefelſäure, welche das Bromal abſcheidet. Eine ähnliche Behandlung wird noch ausführlicher beim Chloral beſchrieben werden.

Das Bromal iſt flüſſig, farblos, fühlt ſich fett an und macht auch auf Papier Flecken, welche aber an der Luft wieder verſchwinden, indem ſich das Bromal verflüchtigt und zwar ohne eine Veränderung zu erleiden. Es löſt ſich im Waſſer auf. Wird die Auflöſung abgedampft, ſo erhält man große Kryſtalle von waſſerhaltigem Bromal. Dieſes iſt äußerſt leicht ſchmelzbar und zerfließt ſchon in der Hand. Das waſſerfreie Bromal zieht die Feuchtigkeit der Luft an und liefert dann Kryſtalle, welche denen des hydratiſchen Bromals ſehr ähnlich ſind. Die konzentrirte Schwefelſäure entzieht dem waſſerhaltigen Bromal das Waſſer und es bildet ſich wieder waſſerfreies Bromal. Letzteres löſt Brom auf, ohne eine Veränderung zu erleiden; ebenſo löſt es auch Schwefel und Phosphor auf. Die waſſerfreien Alkalien verändern es nicht; dagegen entziehen die waſſerhaltigen Alkalien ihm Brom und

verwandelt es in Bromoform. Zugleich bildet ſich etwas ameiſenſaures Alkali.

Die Zuſammenſetzung des waſſerfreien Bromals wird wahrſcheinlich durch $C^8 H^2 O^2 Br^6$ und die des hydratiſchen Bromals durch $C^8 H^2 O^2 Br^6, H^4 O^2$ ausgedrückt.

Die Details über dieſen Körper und die Theorie ſeiner Reaction werden viel leichter begreiflich ſeyn, nachdem wir zuvor das Chloral und Chloroform näher betrachtet haben werden, indem zwiſchen beiden Körpern eine vollkommene Analogie zu exiſtiren ſcheint.

Noch kennt man kein Jodal, weiter unten aber wird das Jodoform abgehandelt werden.

Das Jod iſt im Alkohol ziemlich auflöslich und färbt dieſen braun. Bereitet man eine in der Wärme geſättigte Auflöſung, ſo ſetzt dieſe beim Erkalten wieder kleine glänzende Kryſtalle von Jod ab. Durch Waſſer wird dieſe Auflöſung getrübt und Jod als braunes Pulver daraus gefällt. Sie zerſetzt ſich allmählig, beſonders unter Einwirkung der Wärme; es bildet ſich dann Jodwaſſerſtoffſäure und zuletzt verbreitet ſich ein ätherähnlicher Geruch. Es würde intereſſant ſeyn, den Alkohol der Einwirkung des Jods, z. B. bei 100° Hitze auszuſetzen, und dann die mit der Jodwaſſerſtoffſäure zugleich ſich bildenden Produkte näher zu unterſuchen.

3175. Das Kalium und Natrium zerſetzen den Alkohol langſam, läßt man aber Wärme mitwirken, ſo entwickelt ſich ſehr viel Kohlenwaſſerſtoff.

3176. Die Einwirkung der Säuren auf den Alkohol iſt ſo merkwürdig, daß wir uns ganz ausführlich in den folgenden Artikeln darüber verbreiten müſſen. Es löſt derſelbe faſt alle ſtarken Säuren auf und liefert, indem er auf dieſelben reagirt, dreierlei Produkte damit.

Bald verliert er die Hälfte ſeines Waſſers und verwandelt ſich in Aether; auf ſolche Weiſe wirken die Schwefelſäure, Phosphorſäure, Arſenickſäure und Fluoborſäure auf ihn.

Bald bemächtigt ſich die Säure des Kohlenwaſſerſtoffs und bildet mit dieſer Baſis Neutralſalze. Dieſer Fall findet ſtatt bei der Chlor-, Jod- und Brom-Waſſerſtoffſäure, ferner bei

der Oxalſäure, Benzoeſäure und den meiſten übrigen Säuren.

Bald verbinden ſich die Säuren mit Doppeltkohlenwaſſerſtoff, aber ſo daß ſie ſaure Salze bilden, welche, wenn ſie mit Mineralbaſen neutraliſirt werden, eigenthümliche Doppelſalze geben. Dieß ſind die ſauren Salze des Kohlenwaſſerſtoffs, welche als Schwefel- Phosphor- und Oxal-Weinſäure bekannt ſind. Bis jetzt ſind es bloß die Schwefelſäure, Phosphorſäure und Oxalſäure, die man auf dieſe Weiſe mit dem Doppeltkohlenwaſſerſtoff verbinden konnte.

Endlich wirken die Säuren auch auf den Alkohol, wie auf einen brennbaren Körper und treten ihm Sauerſtoff ab; dieß iſt der Fall bei der Chlorſäure, Bromſäure, Chromſäure ꝛc.

Die waſſerfreie Schwefelweinſäure löſt ſich in reinem Alkohol auf und liefert ſogleich ein Biſulphat von Kohlenwaſſerſtoff, das weiter unten beſchrieben werden wird unter dem Namen Aethionſäure. Zugleich bildet ſich auch waſſerhaltige Schwefelſäure.

Miſcht man konzentrirte Schwefelſäure mit Alkohol, ſo wird viel Wärme frei; es bildet ſich auch ein doppeltſchwefelſaurer Kohlenwaſſerſtoff, dieſer aber iſt die Schwefelweinſäure. Zugleich nimmt ein Antheil Schwefelſäure noch mehr Waſſer auf. Enthält aber die Schwefelſäure ſchon zu viel Waſſer, ſo wirkt ſie nicht ſchon beim bloßen Miſchen auf den Alkohol ein; erhitzt man aber die Flüſſigkeit, ſo wird dadurch die Reaction bewirkt und man erhält ebenfalls Schwefelweinſäure.

Erhitzt man zwei Theile konzentrirte Schwefelſäure mit einem Theil Alkohol, ſo erhält man das unter dem Namen Aether bekannte Produkt, welches Alkohol iſt, der die Hälfte ſeines Waſſers abgegeben hat.

Erhitzt man drei Theile Schwefelſäure und einen Theil Alkohol, ſo erhält man auch noch Aether, aber es bildet ſich dann zugleich auch eine Subſtanz, die man ſchweres Weinöl genannt hat.

Erhitzt man endlich drei und einen halben oder vier Theile Schwefelſäure und einen Theil Alkohol, ſo entbindet ſich hauptſächlich Doppeltkohlenwaſſerſtoff; zugleich bildet ſich

auch Aether und ſchweres Weinöl, allein viel weniger als in den vorerwähnten Fällen.

Die Einwirkung der waſſerfreien Phosphorſäure auf den Alkohol iſt bisher noch nicht näher erforſcht worden. Die waſſerhaltige Phosphorſäure löſt ſich ſehr leicht in dieſer Flüſſigkeit auf und gibt ſogleich, leichter aber noch unter Mitwirkung einer gelinden Wärme, Schwefelweinſäure. Erhitzt man das Gemenge noch ſtärker, ſo bekommt man Aether.

Die Arſenikſäure gibt mit dem Alkohol auch Aether, noch aber hat man die Bildung einer Arſenikweinſäure nicht nachgewieſen.

Auf gleiche Weiſe verhält ſich die Fluoborſäure.

Der Alkohol und die Salpeterſäure reagiren ſehr heftig aufeinander. Miſcht man Alkohol mit dem gleichen Gewichte rauchender Salpeterſäure, ſo erhitzt ſich das Gemenge ſehr ſtark, fügt man aber zugleich noch etwas konzentrirte Schwefelſäure hinzu, ſo kann ſelbſt eine Entzündung ſtatt finden. Wendet man weniger ſtarke Salpeterſäure an, und erwärmt das Gemenge gelinde, ſo kocht es bald. Fährt man fort zu feuern, ſo wird die Reaction ſo lebhaft, daß ſelbſt eine Exploſion erfolgen kann. Es entbindet ſich nun Kohlenſäure, Stickſtofforyd und Salpeteräther; in der Flüſſigkeit erzeugt ſich zugleich Eſſigſäure, Oxalwaſſerſtoffſäure und auch Oxalſäure. Letztere kann ſogar kryſtalliniſch dargeſtellt werden, obſchon in geringer Menge.

Gehörig verdünnter Alkohol kann mit Chlorſäure und Bromſäure gemiſcht werden, ohne eine Zerſetzung zu erleiden. Waſſerfreier Alkohol verhält ſich dagegen nicht ſo; die Bromſäure verwandelt ihn in Eſſigäther, während Brom frei wird. Die konzentrirte Chlorſäure verwandelt ihn in konzentrirte Eſſigſäure, ohne daß dabei Kohlenſäure gebildet wird. Dieſer Verſuch iſt mit Gefahr verbunden, indem das Gemenge oft explodirt. Miſcht man die Chlorſäure nur mit wenig Alkohol, ſo entzündet ſich dieſer und verbrennt auf Koſten des Sauerſtoffs der Säure. Iſt der Alkohol mit einer größern Menge Waſſers verdünnt, ſo verwandelt ihn die Chlorſäure in Eſſigäther.

3177. Der Alkohol und die Säuren bieten ſchon durch bloßes Vermengen miteinander eine andere Reihe von Erſcheinungen dar, welche Chevreul zuerſt beobachtete und über die Pelouze ſpäter ſehr intereſſante Unterſuchungen anſtellte.

Der Alkohol, der Aether, der Eſſigäther und ohne Zweifel viele ähnliche Flüſſigkeiten hüllen mehr oder minder die Eigenſchaften ſelbſt der kräftigſten Säuren ein. So reagirt z. B. die konzentrirte mit Alkohol gemiſchte Schwefelſäure auf kein neutrales kohlenſaures Salz; dagegen aber wirkt ſie auf das eſſigſaure Kali ein und entbindet daraus ziemlich viele Dämpfe von Eſſigſäure gemengt mit Eſſigäther.

Salzſäure im Alkohol aufgelöſt, wirkt ebenfalls nicht auf kohlenſaures Kali, zerſetzt aber die Kreide, den Marmor und die Carbonate vom Strontian, der Magneſia und dem Natron.

Die Salpeterſäure mit Alkohol gemiſcht, zerſetzt das kohlenſaure Kali nicht; ſie wirkt dagegen lebhaft auf den kohlenſauren Kalk und Strontian und langſam auf die Carbonate von Magneſia, Baryt und Natron.

Die Eſſigſäure, Weinſteinſäure und Paraweinſteinſäure im Alkohol aufgelöſt, zerſetzen kein kohlenſaures Salz.

Die Zitronenſäure mit Alkohol gemiſcht, zerſetzt das Kali- und Magneſiacarbonat, wirkt aber nicht auf das Baryt- Strontian- und Kalkſalz.

Die Oxalſäure wirkt auf die Strontian- Kalk- und Magneſiacarbonate, zerſetzt aber die von Kali und Kalk nicht.

Dieſe Verſuche zeigen, daß eine alkoholhaltige Flüſſigkeit gegen die Reactionspapiere und gegen gewiſſe Reagentien neutral ſich verhalten kann, obſchon ſie eigentlich ſehr ſauer iſt. Selbſt etwas Waſſer würde nicht hinreichen, um die ſaure Reaction hervorzurufen, denn wenn man Eſſigſäure im Alkohol aufgelöſt mit einer wäßrigen Auflöſung von kohlenſaurem Kali miſcht, ſo wird dieſes letztere Salz unverändert wieder gefällt.

Dieſe verſchiedenen Thatſachen laſſen ſich nicht genügend erklären. Man ſieht wohl, daß der Alkohol, der die Elektrizität nicht leitet, mit den Säuren ſchlecht leitende Gemenge bildet; wenn aber dieſe Urſache allein dieſe Erſchei-

nungen hervorriefe, ſo könnte gar keine Reaction ſtatt finden, was doch offenbar gegen die Erfahrung ſpricht. Man muß alſo den Grund in der verſchiedenen Löslichkeit der angewandten oder erzeugten Subſtanzen ſuchen und in dieſen Erſcheinungen eine neue Anwendung der Berthollet'ſchen Geſetze erblicken.

3178. Der Alkohol löſt das Kali- und Natronhydrat auf. Im erſten Augenblick löſen ſich dieſe Körper darin auf, ohne eine Veränderung zu bewirken, allein nach einigen Stunden beginnt eine Reaction, die Flüſſigkeit färbt ſich gelb, wird nach und nach immer dunkler und zuletzt ganz braun. Die Veränderung, welche der Alkohol unter dieſen Umſtänden erleidet, iſt noch nicht näher unterſucht worden. Gewiß iſt es, daß die Luft dabei eine bedeutende Rolle ſpielt, allein man kann nicht ſagen, ob der Alkohol und das Alkali bei Ausſchluß der Luft ſich nicht verändern würden. Bis jetzt hat man die Produkte, die aus der Reaction hervorgehen, welche bei dem Kontakte der Luft ſtatt findet, noch nicht näher unterſucht. Es ſcheint ſich ein Harz und Eſſigſäure zu bilden. Die Flüſſigkeit ſetzt kein kohlenſaures Kali ab; und wenn man ſie abdampft, ſo tritt ein Konzentrationsgrad ein, bei welchem die braune Subſtanz zerſtört wird und ſich auf der Oberfläche der Flüſſigkeit eine Kohlenkruſte bildet, unter welcher man geſchmolzenes farbloſes Kalihydrat findet. In dieſem Zuſtand enthält es genau ſo viel Waſſer als es Kryſtalliſationswaſſer bedarf und erſtarrt dann beim Erkalten. Während die braune Subſtanz zerſtört wird, bildet ſich etwas Kohlenſäure, die ſich mit dem Alkali vereinigt.

Das Lithion, der Strontian und ſelbſt der Kalk löſen ſich als Hydrate im Alkohol nur in geringer Menge auf. Es ſcheint aber, als ob der Alkohol mit dieſen Baſen eigentliche unlösliche Verbindungen bilden könne. Indeſſen wird er alkaliſch, aber die Reaction wird erſt nach der Verdampfung des größten Theils vom Alkohol bemerkbar. Das Ammoniak wird vom Alkohol in bedeutender Menge abſorbirt.

Der Alkohol löſt die Sulphuride der Leichtmetalle auf, und zwar die höchſten Schweflungsſtufen am leichteſten.

3179. Unter den Chloriden, Bromiden und Jodiden die im Waſſer löslich ſind, gibt es nur Wenige, die ſich nicht zu-

gleich auch im Alkohol auflöſen. Man benützt dieſe Eigenſchaft bei der Analyſe, um einige Verbindungen dieſer Gattung zu ſcheiden, z. B. um Chlorchrom, welches im Alkohol löslich iſt, von darin unlöslichem Chlorblei zu trennen. Im Allgemeinen ſind die genannten Verbindungen im Alkohol minder löslich als im Waſſer.

Man benützt auch dieſe auflöſende Eigenſchaft des Alkohols, um gefärbte Flammen zu erzeugen. Mit einer weingeiſtigen Auflöſung des Chlorkupfers erhält man grüne Flammen; das Chlorſtrontium gibt eine purpurrothe Flamme; ſelbſt das Chlornatrium verändert die Alkoholflamme und ertheilt ihr ein bleiches Anſehen.

Der Alkohol löſt nicht nur dieſe binären Verbindungen auf, ſondern verbindet ſich auch mit ihnen und ſpielt die nämliche Rolle wie das Kryſtalliſationswaſſer.

So viel ich weiß, verdankt man Hellot die erſte Beobachtung dieſer Art. Er hat eine eigentliche kryſtalliſirbare Verbindung zwiſchen dem Alkohol und dem Antimonchlorür entdeckt. Dieſe Verbindungen ſind weder genau unterſucht, noch ſcharf beſtimmt, aber ſie verdienen gewiß die Aufmerkſamkeit der Beobachter. Wir führen hier einige Beiſpiele dieſer Gattung von Verbindungen an, mit welchen Graham Verſuche angeſtellt hat.

Das trockne Chlorcalcium verbindet ſich mit Alkohol unter Wärmeentbindung und löſt ſich in dieſer Flüſſigkeit auf. Die Temperatur erhebt ſich zuweilen bis zum Siedepunkt. Die Auflöſung iſt dick, klebrig und durchſichtig; ſie kocht bei 86°. Läßt man ſie im geſättigten Zuſtande erkalten, ſo liefert ſie rechtwinkelige blättrige Kryſtalle. Der Luft ausgeſetzt, ziehen dieſe ſchnell Feuchtigkeit an. Dieſe Verbindung enthält ungefähr 62 Proz. Alkohol.

Das waſſerfreie Zinkchlorid verbindet ſich gleichfalls mit Alkohol und liefert eine Auflöſung, welche, nachdem ſie konzentrirt und wieder abgekühlt worden, zähflüſſig und klebrig wie ſtark eingekochter Syrup erſcheint. Sie ſetzt bald unregelmäßige Kryſtalle ab, welche ungefähr 15 Proz. Alkohol enthalten.

Auch das Manganchlorid löſt ſich im Alkohol unter Entbindung von Wärme auf und die konzentrirte Flüſſigkeit liefert Kryſtalle, welche 52 Proz. Alkohol enthalten.

Graham erhielt ſogar Verbinduugen des Alkohols mit den Chloriden des Magneſiums und des Eiſens. Es iſt höchſt wahrſcheinlich, daß viele waſſerfreie Chloride dieſelbe Eigenſchaft beſitzen.

Es wäre intereſſant, in dieſer Beziehung die weingeiſtigen Auflöſungen der Sulphuride und Cyanide der Alkalimetalle näher zu unterſuchen. Vielleicht bekäme man Verbindungen, welche höchſt merkwürdige Reactionen darböten.

3180. Der Alkohol verbindet ſich auch mit den Salzen und löſt viele derſelben mehr oder minder leicht auf, indem er mit einigen kryſtalliſirbare Verbindungen bildet, in welchen er die Rolle des Kryſtalliſationswaſſers ſpielt. Um ähnliche Verbindungen darzuſtellen, müſſen ſowohl der Alkohol als die Salze, die man anwendet, vollkommen waſſerfrei ſeyn. Graham hat einige Verbindungen dieſer Art unterſucht.

Die ſalpeterſaure Magneſia z. B. löſt ſich im Alkohol in ſo bedeutender Menge anf, daß nur vier Theile kalten und zwei Theile kochenden Alkohols erforderlich ſind, um 1 Th. dieſes Salzes aufzunehmen. Beim Erkalten ſetzen die heißen Auflöſungen perlmutterglänzende Kryſtalle ab, welche ſchmelzbar ſind und 73 Proz. Alkohol enthalten.

Der waſſerfreie ſalpeterſaure Kalk löſt ſich im Alkohol ſehr leicht auf, aber die Flüſſigkeit kryſtalliſirt nur bei ſtarker Kälte. Die Verbindung gleicht der vorigen und enthält 41 Proz. Alkohol.

3181. Nach dem Waſſer wird der Alkohol am häufigſten als Auflöſungsmittel gebraucht. In der Hauswirthſchaft wendet man ihn vielfach an. Mit Waſſer verdünnt, wird er allgemein getrunken. Man gebraucht ihn als Auflöſungsmittel bei Bereitung der Firniſſe. Er iſt Beſtandtheil der gewöhnlichen Getränke, und zwar des Weins, des Biers, Ciders und aller gegohrenen Flüſſigkeiten. In der Medizin wendet man ihn als Auflöſungsmittel der wirkſamen Stoffe vieler rohen Arzneikörper an; die ſo erhaltenen Produkte heißen Tinkturen.

Im Handel findet man nie abſoluten Alkohol, ſondern dieſer enthält ſtets etwas Waſſer, und heißt dann Weingeiſt; der ſchwächſte aber wird Branntwein genannt.

Der Werth des Branntweins richtet ſich nicht immer nach dem Gehalt an abſolutem Alkohol, ſondern hängt auch größtentheils von ſeinem Aroma oder ſeinem eigenthümlichen Geſchmack ab. Die Weingeiſtſorten dagegen werden immer nach ihrem Alkoholgehalt gewürdigt.

Im Handelsverkehr verlangt man daher ein Mittel, wodurch man ſchnell und ſicher den Alkoholgehalt einer jeden geiſtigen Flüſſigkeit beſtimmen kann.

Dieſes Problem würde einige Schwierigkeiten darbieten, wenn es ſich nämlich darum handelt, eine Flüſſigkeit zu prüfen, die zugleich Alkohol, Waſſer und irgend eine ſalzige oder zuckerige Subſtanz enthält. Man müßte dann Methoden anwenden, welche weiter unten beſchrieben ſind, wo von der Prüfung der Weine auf ihren Alkoholgehalt die Rede iſt.

Handelt es ſich dagegen um die Unterſuchung einer Flüſſigkeit, die nur aus Alkohol und Waſſer beſteht, ſo iſt es ſchon hinreichend ihre Dichtigkeit und ihre Temperatar zu beſtimmen, denn man hat Tafeln entworfen, welche dann unmittelbar den Gehalt dieſer Getränke angeben.

Ehedem begnügte man ſich mit ſehr unvollkommnen Verfahrungsarten. Noch vor 100 Jahren ſchrieb man vor, Schießpulver in einen Löffel zu thun, Weingeiſt darauf zu gießen und dieſen dann anzuzünden. Wenn das Pulver Feuer fing, ſo wurde der Weingeiſt für gut gehalten; im entgegengeſetzten Falle aber wurde er verworfen. Es iſt klar, daß der ſpirituöſe Theil, nachdem er verbrannt iſt, einen wäßrigen Rückſtand hinterläßt, und daß daher das Pulver mit ein und demſelben Weingeiſte entweder ſich entzünden, oder auch ganz unverbrannt und feucht liegen bleiben konnte, je nachdem man wenig oder viel vom letztern nahm. Dieſe Probe wurde alſo aufgegeben.

Schüttelt man Branntwein ſtark in einer Flaſche, ſo bilden ſich auf der Oberfläche deſſelben eine Menge Tröpfchen, und man ſagt dann der Weingeiſt perlt. Dieſe Eigenſchaft beſitzt der Branntwein, der die holländiſche Probe

hält, oder auf Cartiers Aräometer 19° zeigt und ungefähr die Hälfte ſeines Volums abſoluten Alkohol enthält. Dieſe Branntweinſorte gab einen feſten Anhaltspunkt, auf welchen man alle im Handel vorkommenden Weingeiſtſorten bezog.

Man nennt demnach Dreifünftel Spiritus denjenigen, von welchem 3 Volume mit 2 Volumen Waſſer gemiſcht, 5 Volume Branntwein von 19° oder von der holländiſchen Probe geben;

Dreiſechſtel Spiritus iſt derjenige, von welchem 3 Maaß mit 3 Maaß Waſſer gemiſcht, 6 Maaß Branntwein von 19° geben. Dieſer Dreiſechſtel Spiritus iſt der gewöhnliche Weingeiſt des Handels, welcher auf Cartiers Aräometer 33° zeigt;

Dreiſiebentel Spiritus iſt ein Weingeiſt, von dem 3 Maaß mit 4 Maaß Waſſer gemiſcht, 7 Maaß Branntwein von 19° geben. Man muß alſo die Bedeutung dieſer allgemein üblichen Ausdrücke kennen.

In Frankreich iſt das geſetzlich eingeführte Aräometer, mittelſt deſſen man den Alkoholgehalt der käuflichen Weingeiſt- und Branntweinſorten beſtimmt, das Alkoholmeter von Gay-Luſſac, welches unmittelbar die Volumprozente von abſolutem Alkohol angibt, die in der zu prüfenden Flüſſigkeit enthalten ſind. Der Verſuch muß bei 15° C gemacht werden. Iſt die Temperatur höher oder niedriger, ſo findet man aus den ſorgfältig berechneten Korrectionstafeln unmittelbar den wahren Gehalt der Flüſſigkeit. Dieſes Inſtrument nebſt der Anweiſung und den Tafeln liefert Collardeau in Paris.

Marozeau hat eine Reihe von Verſuchen damit gemacht, um die den verſchiedenen Graden des Inſtrumens entſprechenden Dichtigkeiten zu beſtimmen. Wir geben hier dieſe Tafel, welche uns als Vergleichungspunkt dienen wird.

Die Alkoholmetergrade drücken die Prozente des bei der Temperatur von 15° C in der Flüſſigkeit enthaltenen abſoluten Alkohols in Volumen aus.

Grade des Alkohols.	Spezifiſches Gewicht.	Grade des Alkohols.	Spezifiſches Gewicht.	Grade des Alkohols.	Spezifiſches Gewicht.
0	1,000	34	0,962	68	0,896
1	0,999	35	0,960	69	0,893
2	0,997	36	0,959	70	0,891
3	0,996	37	0,957	71	0,888
4	0,994	38	0,956	72	0,886
5	0,993	39	0,954	73	0,884
6	0,992	40	0,953	74	0,881
7	0,990	41	0,951	75	0 879
8	0,989	42	0,949	76	0,876
9	0,988	43	0,948	77	0,874
10	0,987	44	0,946	78	0,871
11	0,986	45	0,945	79	0,868
12	0,984	46	0,943	80	0,865
13	0,983	47	0,941	81	0,863
14	0,982	48	0,940	82	0,860
15	0,981	49	0,938	83	0,857
16	0,980	50	0,936	84	0,854
17	0,979	51	0,934	85	0,851
18	0,978	52	0,932	86	0,848
19	0,977	53	0,930	87	0,845
20	0,976	54	0,928	88	0,842
21	0,975	55	0,926	89	0,838
22	0,974	56	0,924	90	0,835
23	0,973	57	0,922	91	0,832
24	0,972	58	0,920	92	0,829
25	0,971	59	0,918	93	0,826
26	0,970	60	0,915	94	0,822
27	0,969	61	0,913	95	0,818
28	0,968	62	0,911	96	0,814
29	0,967	63	0,909	97	0,810
30	0,966	64	0,906	98	0,805
31	0,965	65	0,904	99	0,800
32	0,964	66	0,902	100	0,795
33	0,963	67	0,899		

Die Tafeln, welche Gay-Luſſac bekannt gemacht hat, können auch durch folgende von Francoeur angegebene Formel erſetzt werden, nach welcher die von der Temperatur herrührenden Unterſchiede corrigirt werden können:

$$\text{Alkoholgehalt} = c + 0{,}\ 4\,t$$

wenn c den Alkoholmetergrad und t die Temperatur über oder unter 15° ausdrückt. Iſt alſo z. B. der Alkoholmetergrad 70° und die Temperatur 25°, ſo würde man haben:

$$\text{Alkoholgehalt} = 70 - (0{,}\ 4 \times 10 = 66$$

Wenn der Alkoholmeter 70° zeigte und die Temperatur wäre 5°, ſo hätte man:

$$\text{Alkoholgehalt} = 70 + (0{,}\ 4 \times 10 = 74.$$

3182. Außer dem Alkoholmeter von Gay-Luſſac gebraucht man im Handel auch eine Branntweinwage, bekannt unter dem Namen von Cartiers Aräometer. Der allgemeine Gebrauch dieſes Inſtrumentes machte, daß man ſowohl im Handel als auch bei den Chemikern ſehr vertraut mit den Graden dieſes Aräometers wurde, denn man bedient ſich nun ſeit langer Zeit ſchon deſſelben, um den Gehalt der ſchwächern Alkoholſorten zu beſtimmen.

Marozeau hat auch dafür eine Tafel entworfen, in welcher für die Grade des Cartier'ſchen Aräometer die entſprechenden Dichtigkeiten angegeben ſind und wodurch dieſes Inſtrument mit dem Alkoholmeter ziemlich nahe vergleichbar wird. Ich ſage ziemlich nahe, denn nicht ſelten findet man Cartier'ſche Aräometer, welche faſt um einen Grad unrichtig ſind, und faſt alle, ſtatt im deſtillirten Waſſer auf Null zu ſtehen, zeigen eigentlich einen halben oder dreiviertel Grade.

Die Verſuche wurden bei 12,5° C. gemacht.

Grade nach Cartier.	Spezifiſches Gewicht.	Grade nach Cartier.	Spezifiſches Gewicht.	Grade nach Cartier.	Spezifiſches Gewicht.
10	1,000	22	0,916	34	0,845
11	0,992	23	0,909	35	0,840
12	0,985	24	0,903	36	0,835
13	0,977	25	0,897	37	0,830
14	0,970	26	0,891	38	0,825
15	0,963	27	0,885	39	0,819
16	0,956	28	0,879	40	0,814
17	0,949	29	0,872	41	0,809
18	0,942	30	0,867	42	0,804
19	0,935	31	0,862	43	0,799
20	0,929	32	0,856	44	0,794
21	0,922	33	0,851		

3183. Die Verſuche Gay-Luſſacs ſind mit äußerſter Sorgfalt und Genauigkeit angeſtellt, aber dieſer Gelehrte hat nur die auf die Anwendung ſeines hunderttheiligen Alkoholmeters ſich beziehenden Grade bekannt gemacht, ohne das ſpezifiſche Gewicht anzugeben, von dem er bei Beſtimmung dieſer Grade ausgegangen iſt.

Da zuweilen der Fall eintritt, daß man, um den Gehalt eines Alkohols aufzufinden, das ſpezifiſche Gewicht deſſelben beſtimmt, ſo wünſcht man etwas Genaueres als die bereits angeführte Tafel von Marozeau zu haben; denn in dieſer ſind bloß aus den beobachteten Alkoholmetergraden die Dichtigkeiten beſtimmt worden, was keine große Genauigkeit geben konnte.

Tralles in Berlin hat 1811 eine Reihe von Tafeln bekannt gemacht, welche er nach den Verſuchen Gilpins entwarf, von denen ſpäter noch die Rede ſeyn wird. Iſt das ſpezifiſche Gewicht eines alkoholhaltigen Gemiſches gegeben, ſo läßt ſich aus dieſen Tafeln ganz genau der Gehalt an abſolutem Alkohol finden. Dieſe Tafeln finden jedesmal dann eine nützliche Anwendung, wenn man das ſpezifiſche Gewicht einer alkoholhaltigen Miſchung beſtimmt hat, um daraus den wahren Gehalt zu finden.

Volum-Alkoholprozente.	Spezif. Gewicht der Flüſſigkeit bei + 15,5° C.	Differenz zwiſchen dem ſpezif. Gewicht.	Volum-Alkoholprozente.	Spezif. Gewicht der Flüſſigkeit bei + 15,5° C.	Differenz zwiſchen dem ſpezif. Gewicht.	Volum-Alkoholprozente.	Spezif. Gewicht der Flüſſigkeit bei + 15,5° C.	Differenz zwiſchen dem ſpez. Gewicht.	Volum-Alkoholprozente.	Spezif. Gewicht der Flüſſigkeit bei + 15,5° C.	Differenz zwiſchen dem ſpezif. Gewicht.
0	0,9991	—	27	0,9679	10	54	0,9254	21	78	0,8685	27
1	9976	15	28	9668	11	55	9234	20	79	8658	27
2	9961	15	29	9657	11	56	9213	21	80	8631	27
3	9947	14	30	9646	11	57	9192	21	81	8603	28
4	9933	14	31	9634	12	58	9170	22	82	8575	28
5	9919	14	32	9622	12	59	9148	22	83	8547	28
6	9906	13	33	9609	13	60	9126	22	84	8518	29
7	9893	13	34	9596	13	61	9104	22	85	8488	30
8	9881	12	35	9583	13	62	9082	22	86	8458	30
9	9869	12	36	9570	13	63	9059	23	87	8428	30
10	9857	12	37	9556	14	64	9036	23	88	8397	31
11	9845	12	38	9541	15	65	9013	23	89	8365	32
12	9834	11	39	9526	15	66	8989	24	90	8332	33
13	9823	11	40	9510	16	67	8965	24	91	8299	33
14	9812	11	41	9494	16	68	8941	24	92	8265	34
15	9802	10	42	9478	16	69	8917	24	93	8230	35
16	9791	11	43	9461	17	70	8892	25	94	8194	36
17	9781	10	44	9444	17	71	8867	25	95	8157	37
18	9771	10	45	9427	17	72	8842	25	96	8118	39
19	9761	10	46	9409	18	73	8817	25	97	8077	41
20	9751	10	47	9391	18	74	8791	26	98	8034	43
21	9741	10	48	9373	18	75	8765	26	99	7988	46
22	9731	10	49	9354	19	76	8739	26	100	7939	49
23	9720	11	50	9335	19	77	8712	27			
24	9710	10	51	9315	20						
25	9700	10	52	9295	20						
26	9689	11	53	9275	20						

3184. Da die vorſtehende Tafel für die Temperatur von 15,5° C berechnet iſt, ſo iſt erforderlich, daß die bei an-

dern Temperaturen erhaltene Reſultate korrigirt werden, ehe man den Alkoholgehalt, den ſie ausdrücken, danach beſtimmen kann. Dieß geſchieht ſehr leicht mit Hilfe der folgenden Tafel, welche die Zahlen angibt, die man entweder zu dem ſpezif. Gewichte addiren oder davon abziehen muß, um die Dichtigkeit zu erhalten, welche der Temperatur von 15,5° entſpricht.

In dieſer Tafel iſt zugleich die Ausdehnung des Glaſes bei der Korrectur der Dichtigkeiten berückſichtigt, und es ſind dieß demnach die abſoluten Dichtigkeiten.

Tafel II.

Volum-Alkohol-Prozente.	Dichtigkeit bei 15,55° C.	Zahlen, welche, wenn ſie zu der Dichtigkeit addirt werden, das ſpezif. Gewicht der Flüſſigkeit bei der in der Spalte bemerkten Temperatur angeben.					
		+ 12,78	+ 10	+ 7,22	+ 4,44	+ 1,67	− 1,11
0	0,9991	4	7	9	9	9	7
5	0,9919	4	7	9	10	10	9
10	0,9857	5	9	12	14	15	15
15	0,9802	6	12	17	21	23	25
20	0,9751	8	16	23	29	35	39
25	0,9700	10	21	31	39	48	56
30	0,9646	13	26	39	51	62	73
35	0,9583	16	31	46	61	75	89
40	0,9510	18	35	52	70	87	103
45	0,9427	19	39	57	76	94	112
50	0,9335	20	40	60	80	99	118
55	0,9234	21	42	63	84	104	124
60	0,9126	22	43	65	86	107	127
65	0,9013	22	45	67	88	109	130
70	0,8892	22	45	68	90	112	133
75	0,8765	23	46	68	91	113	135
80	0,8631	23	47	70	92	115	137
85	0,8488	23	47	70	93	116	139
90	0,8332	24	48	71	94	117	140

Fortſetzung der Tafel II.

Volum-Alkoholſprozente.	Dichtigkeit bei 15,55° C.	Zahlen, die, wenn ſie von der Dichtigkeit abgezogen werden, das ſpezifiſche Gewicht der Flüſſigkeit bei der in der Spalte bemerkten Temperatur angeben.							
		18,33° C.	21,11° C.	23,89° C.	26,27° C.	29,44° C.	32,22° C.	35° C.	37,78° C.
0	0,9991	5	11	17	24	32	40	50	60
5	9919	5	11	18	25	33	42	51	62
10	9857	6	13	20	29	37	47	57	68
15	9802	7	15	25	34	44	55	67	79
20	9751	9	19	30	41	53	66	79	63
25	9700	11	24	36	50	63	78	93	109
30	9646	14	28	43	59	75	91	108	125
35	9583	17	33	50	68	86	104	122	141
40	9510	18	37	56	75	94	114	134	154
45	9427	20	40	60	80	101	122	143	164
50	9385	21	42	63	84	106	128	150	178
55	9236	22	43	65	87	109	132	155	173
60	9126	22	44	67	90	113	136	159	178
65	9013	22	45	68	92	115	138	162	183
70	8892	23	46	69	93	117	141	165	187
75	8765	23	46	70	94	119	143	167	190
80	8631	23	47	71	96	120	144	169	192
85	8488	24	48	72	96	121	145	170	195
90	8332	24	48	72	97	121	146	171	196

3185. Die folgende Tafel gibt die ſcheinbaren Dichtigkeiten an, ſo wie man ſie unmittelbar erhält, wenn man den Alkohol in einem Glasgefäß wägt, ohne eine Korrection für die Ausdehnung dieſes letztern zu machen. Sie iſt alſo bequemer als die vorige und vereinfacht die Berechnung.

Tafel III.

Alkohol-Prozente.	Temperatur					
	+ 1,11° C.	+ 1,67° C.	+ 4,44° C.	+ 7,22° C.	+ 10° C.	+ 12,78° C.
0	9994	9997	9997	9968	9997	9994
5	9924	9926	9926	9926	9925	9922
10	9868	9868	9868	9867	9865	9861
15	9823	9822	9820	9817	9813	9807
20	9786	9782	9777	9772	9768	9759
25	9752	9745	9737	9729	9720	9709
30	9715	9705	9694	9683	9671	9658
35	9668	9655	9641	9627	9612	9598
40	9609	9594	9577	9560	9544	9527
45	9535	9518	9500	9482	9464	9445
50	9449	9431	9413	9393	9374	9354
55	9354	9335	9316	9295	9275	9254
60	9249	9230	9210	9189	9168	9147
65	9140	9120	9099	9078	9056	9034
70	9021	9001	8980	8958	8936	8913
75	8896	8875	8854	8832	8810	8787
80	8764	8734	8721	8699	8676	8653
85	8623	8601	8579	8556	8533	8510
90	8469	8446	8423	8401	8379	8355

Alkohol-Prozente.	Temperatur					
	+ 15,56° C.	+ 18,33° C.	+ 21,11° C.	+ 23,89° C.	+ 26,67° C.	+ 29,44° C.
0	9991	9987	9981	9976	9970	9963
5	9919	9915	9909	9903	9897	9889
10	9857	9852	9845	9839	9831	9823
15	9802	9796	9788	9779	9771	9761
20	9751	9743	9733	9723	9713	9701
25	9700	9690	9678	9666	9653	9640
30	9646	9633	9619	9605	9590	9574
35	9583	9567	9551	9535	9518	9500
40	9510	9493	9474	9456	9438	9419
45	9427	9408	9388	9369	9350	9329
50	9335	9315	9294	9274	9253	9232
55	9234	9213	9192	9171	9150	9128
60	9126	9105	9083	9061	9039	9016
65	9013	8992	8969	8947	8924	8901
70	8892	8870	8847	8825	8801	8778
75	8765	8743	8720	8697	8673	8649
80	8631	8609	8585	8562	8538	8514
85	8488	8465	8441	8418	8394	8370
90	8332	8309	8285	8262	8238	8214

3186. Endlich findet man in der folgenden Tafel die Menge abſoluten Alkohols bei 15,5° C., welche eine alkoholiſche Flüſſigkeit enthält, deren Dichtigkeit man bei irgend einer Temperatur beſtimmt, wodurch ſie alle auf eine gemeinſchaftliche Einheit reduzirt werden.

Der Alkohol iſt in Prozenten des Volums ausgedrückt, welches die Flüſſigkeit haben würde, wenn man ſie auf 15,5° reduzirte.

Tafel IV.

Alkohol-Prozente.	Temperatur					
	+ 1,11° C.	+ 1,67° C.	+ 4,44° C.	+ 7,22° C.	+ 10° C.	+ 12,78° C.
0	9994	9997	9997	9998	9997	9994
5	9924	9926	9926	9926	9925	9922
10	9868	9869	9868	9867	9865	9861
15	9823	9822	9820	9817	9813	9807
20	9786	9782	9777	9772	9766	9759
25	9753	9746	9738	9729	9720	9709
30	9717	9707	9695	9684	9672	9659
35	9671	9658	9644	9629	9614	9599
40	9615	9598	9581	9563	9546	9528
45	9544	9525	9506	9486	9467	9447
50	9460	9440	9420	9399	9378	9356
55	9368	9347	9325	9302	9279	9256
60	9267	9245	9222	9198	9174	9150
65	9162	9138	9113	9088	9063	9038
70	9046	9021	8996	8970	8944	8917
75	8925	8899	8873	8847	8820	8792
80	8798	8771	8744	8716	8688	8659
85	8663	8635	8606	8577	8547	8517
90	8517	8486	8455	8425	8395	8363

Fortſetzung der Tafel IV.

Alkohol-Prozente.	Temperatur					
	+ 15,56° C.	+ 18,33° C.	+ 21,11° C.	+ 23,89° C.	+ 26,67° C.	+ 29,44° C.
0	9991	9987	9981	9970	9970	9962
5	9919	9915	9909	9903	9897	6889
10	9857	9852	9845	9839	9831	9823
15	9802	9796	9788	9779	9771	9761
20	9751	9743	9733	9722	9711	9700
25	9700	9690	9678	9665	9652	9638
30	9646	9632	9618	9603	9588	9572
35	9583	9566	9549	9532	9514	9495
40	9510	9491	9472	9452	9433	9412
45	9427	9406	9385	9364	9342	9320
50	9335	9313	9290	9267	9244	9221
55	9234	9211	9187	9163	9139	9114
60	9126	9102	9076	9051	9026	9000
65	9013	8988	8962	8936	8909	8882
70	8892	8866	8839	8812	8784	8756
75	8765	8738	8710	8681	8652	8622
80	8631	8602	8573	8544	8514	8483
85	8488	8458	8427	8396	8365	8333
90	8332	8300	8268	8236	8204	8171

Beim Gebrauche dieſer verſchiedenen Tafeln darf man nie vergeſſen, daß der Alkohol dem Volum nach in denſelben beſtimmt iſt. Mit Hilfe ſeiner Dichtigkeit läßt ſich das entſprechende Gewicht wieder finden.

Die von Gilpin entworfenen Tafeln enthalten den Alkohol dem Gewichte nach ausgedrückt, allein in dieſen wurde der Alkohol von 0,825 ſp. Gew. und nicht der abſolute Alkohol als Norm angenommen. Wollte man daher dieſe Tafeln gebrauchen, ſo müßte man erſt durch Rechnung die Menge des abſoluten Alkohols beſtimmen, welche den Normalalkohol

ausdrückt, und dann bieten ſie keinen Vortheil mehr vor den übrigen Tafeln dar.

Aether.

Synon. Schwefeläther, Schwefelnaphtha, Vitriol-naphtha. Lat. Aether sulphuricus, Naphtha. Franz. Éther, Éther sulphurique.

Scheele, Opuscula II, 132. — Duhamel und Groſſe, Memoires de l'Academie des Sciences. 1734. p. 41. — Hellot, ebendaſ. 1735. p. 237 und 1739. p. 62. — Cadet, ebendaſ. 1774. p. 524. und 1780. p. 274. — Hermbſtädt, deſſen chem. Verſuche und Beob. I, 45 und 116. — Schrader, Trommsdorff Journ. der Pharm. III, 2,133. Lowitz, Crell Ann. 1796. I, 429. — Roſe, Scherer Journ. IV, 253. — Peres, Pelletier, Dabit, Fourcroy und Vauquelin, Cadet, Prouſt, Scherer Journ. VI, 436. — Theod. Sauſſure, Gilbert Ann. XXIX, 18. — Laudet, Ann. de Chim. XXXIV, 282. — Dabit, ebendaſ. S. 289. — Buſſy, Journ. de Pharm. X, 202. — Gay-Luſſac, Ann. de Chim. VC, 311. und Ann. de Chim. et Phys. II, 98. — Berthollet, Mem. de l'acad. des sciences. 1785. und Ann. de Chim. et Phys. I, 426. — Deſoſſes, Trommsdorff, neues Journ. der Pharm. VI, 1, 164. — Dalton, Schweigg. Journ. XXVIII, 363. — P. F. G. Boullay, Ann. de Chim. LXII, 192 und Gilbert Ann. XXXXIV, 270, ferner Schweigg. Journ. III, 394. — Dumas und Boullay, Poggend. Ann. XII, 93. — Bucholz, Brandes Archiv f. d. Pharm. XVII, 77. — Geiger, Buchner Rep. f. d. Pharm. VII, 122 und XI S. 58. — Duflos, ebendaſ. XXXII, 335. Soltmann und Wittſtock, XX, 461. — Serullas, Ann. de Ch. et Ph. XXX, 253. — Henell, ebendaſ. IL, 190. Liebig, ebendaſ. LV, 113 und Ann. d. Pharm. IX, 1. Mitſcherlich, Ann. de Ch. et Ph. LVI, 433 und Poggendorffs Ann. XXXI, 273. — Scharlau, Erdmann und Schw. Seidels Journ. f. p. Ch. VII, 457.

3187. Die erſten Vorſchriften zur Bereitung des Aethers ſind ſchon im Jahr 1540 durch Valerius Cordus gegeben worden, welcher ihn Oleum vitrioli dulce genannt hat; es iſt jedoch nicht zu bezweifeln, daß dieſe falſche Benennung oft eine Verwechslung des wahren Aethers, der nicht ölig iſt, mit einem andern Körper veranlaßte, nämlich mit dem ſchwe-

felſauren Doppeltkohlenwaſſerſtoff, welcher ganz das Anſehen eines Oeles hat. Auf dieſe Weiſe wurde der eigentliche Aether verkannt. Erſt zwei Jahrhunderte ſpäter hat Frobenius, ein ſonſt unbekannter Chemiker, deſſen wahrer Name, wie man glaubt, nie bekannt wurde, die Exiſtens des Aethers klar dargethan und ihn auch zuerſt alſo genannt. Die ſehr merkwürdigen phyſikaliſchen Eigenſchaften des Aethers waren allgemein bekannt. Es iſt daher nicht zu verwundern, daß ſeine neue Erſcheinung, welche im Jahr 1720 ſtatt hatte, mit einem gewiſſen Enthuſiasmus aufgenommen wurde. Das ätheriſche Produkt des Frobenius wurde bald durch einen Engländer Godfrey Hänkwitz und ſpäter in Frankreich durch Groſſe nachgemacht. Newton kannte auch dieſen Körper, beſchrieb ſeine Bereitungsart mittelſt Alkohol und Schwefelſäure und ungeachtet dieſer Mittheilungen, hatte man in Frankreich große Mühe das geeignete Verfahren zur Darſtellung des Aethers aufzufinden. Man gab entweder zu viel oder zu wenig Säure, man wußte den Aether nicht vom überſchüſſig vorhandenen Alkohol zu ſcheiden und verſuchte endlich immer das Gemenge durch Hinzugeben irgend eines ätheriſchen Oels oder einer andern Säure zu verderben, indem man die betrügeriſche Beſchreibung des Frobenius, „paratur ex sale volatili urinoso, plantarum phlogisto, aceto valde subtili, per summam fermentationem cunctis subtilissime resolutis et unitis“, für wahr hielt.

Groſſe rieth im Jahr 1734, ein Gemenge von 1 Th. Schwefelſäure und 2 Th. Alkohol vorſichtig zu deſtilliren; das erſte Produkt wegzunehmen und das zweite, welches den Aether enthält, aufzubewahren. Nachdem er nun den Aether in demſelben vom Waſſer geſchieden hatte, deſtillirte er ihn bei ſehr gelinder Hitze über kohlenſaures Kali. Man erkennt mit Ausnahme des Miſchungsverhältniſſes zwiſchen Schwefelſäure und Alkohol, in dieſem alten Verfahren, ſogleich wieder das neue jetzt noch gebräuchliche.

3188. Der reine Aether iſt farblos, ſehr flüſſig, beſitzt einen eigenthümlichen ſtarken und durchdringenden Geruch, ſchmeckt anfangs ſcharf, brennend und ſüßlich, dann er-

friſchend. Er reagirt weder ſauer noch baſiſch, leitet die Elektrizität nicht und bricht das Licht ſtark.

Der Aether iſt eine der flüchtigſten Flüſſigkeiten. Er kocht nach Gay-Luſſac bei 35,6° C., wenn das Barometer auf 0,76 Meter ſteht. Dieſe große Flüchtigkeit zeigt ſich ſchon, wenn man Aether auf die Hand gießt, indem dann durch ſeine ſchnelle Verdampfung eine empfindliche Kälte auf derſelben fühlbar wird. Dieſe Kälte kann bei ſehr ſchneller Verflüchtigung ſelbſt ſehr beträchtlich werden, denn wenn man die Kugel eines Thermometers in Baumwolle einhüllt und nun daſſelbe ſchnell in der Luft bewegt, nachdem man die Baumwolle mit Aether übergoſſen, ſo ſinkt die Temperatur ſchnell unter Null herab.

Die Spannung ſeiner Dämpfe nähert ſich ſehr der der Waſſerdämpfe, wenn man nämlich beide Flüſſigkeiten bei gleichen Abſtänden von ihrem Siedepunkt miteinander vergleicht. Dieſe von Dalton gefundene Thatſache führte ihn auf die Annahme, daß alle flüchtigen Flüſſigkeiten demſelben Geſetze unterliegen, allein man fand dieſes nicht beſtätigt.

Das Volum des Aethers erleidet durch die Wirkung der Wärme noch größere Variationen als der Alkohol. Gay-Luſſac theilte die Reſultate ſeiner über dieſen Gegenſtand gemachten Beobachtungen in folgender Tafel mit, in der das Volum des Aethers, bei ſeinem Siedepunkt beſtimmt, gleich 1000 angenommen iſt.

35,66°	1000
30,66	991,9
25,66	983,8
20,66	975,8
15,66	968,2
10,66	960,9
5,66	953,6
0,66	948,0
— 4,33	941,3
— 9,33	934,5
— 14,33	928,0
— 19,33	922,0

Erwärmt man den Aether bis auf 35,6°, ſo kocht er und verflüchtigt ſich unverändert. Der ſich bildende Dampf

iſt dicht; berechnet man ihn auf 0° Temperatur und 0,76 Meter Barometerſtand, ſo iſt ſeine Dichtigkeit 2,565. Dieſer Umſtand, die leichte Entzündlichkeit und die große Flüchtigkeit des Aethers erklären die Unglücksfälle, welche dieſes Produkt ſo oft ſchon verurſacht hat, äußerſt leicht. Gießt man nämlich Aether aus, ſo verbreiten ſich ſeine Dämpfe ſchnell in die Umgebungen und ſinken dann vermöge ihrer Dichtigkeit in die untern Räume des Zimmers. Iſt man nicht weit von einem Kaminfeuer entfernt, ſo können ſie ſich entzünden und dann leicht die Entzündung bis zum Aether ſelbſt fortpflanzen. In ſolchen Fällen muß man Geiſtesgegenwart genug behalten, um die Flaſche auf der Stelle zu verſchließen. Iſt aber die Flaſche groß und zerbricht ſie, indem der Aether zugleich ſich entzündet, ſo gibt es kein Mittel ſich gegen die ſchrecklichen Folgen zu ſchützen, die dadurch veranlaßt werden. Viele Feuersbrünſte und zahlreiche Opfer zeugen zur Genüge von der Gefahr und von der Nothwendigkeit, die größte Vorſicht zu beobachten, wenn man mit Aether umgeht. Die einfachſte und natürlichſte Vorſichtsmaaßregel beſteht darin, daß man den Aether in kleine Flaſchen von etwa einem halben Liter Inhalt aufbewahrt und ihn beim Ausgießen ſtets ferne von einem brennenden Lichte oder dem Kamin hält.

Erkältet man den Aether bis 31° unter Null, ſo beginnt er in weißen glänzenden Blättern zu kryſtalliſiren; bei — 44° bildet er eine ſtarre weiße kryſtalliniſche Maſſe. Fourcroy und Vauquelin, welche dieſe Verſuche machten, vergleichen die Kryſtalle mit denen des chlorſauren Kalis oder der Benzoeſäure. Thenard dagegen behauptet, daß der Aether bei 50° unter Null noch nicht gefriere; ebenſo hat Buſſy ihn nicht zum Erſtarren bringen können, ſelbſt indem er ihn der Kälte ausſetzte, die durch Verdampfen der ſchweflichten Säure erzeugt wird, welche ungefähr 57° unter Null entſpricht. Man ſollte daher dieſe Thatſache durch neue Verſuche ins Klare zu ſetzen ſuchen, denn der Irrthum, in welchen Fourcroy und Vauquelin ſonach verfallen ſeyn müßten, iſt ſchwierig zu erklären.

3189. Läßt man Aether als Dampf durch eine rothglühende Röhre ſtreichen, ſo zerſetzt er ſich vollſtändig und liefert

faſt dieſelben Produkte wie der Alkohol. Aus der Zuſammenſetzung des Aethers geht hervor, daß er zwei Volume Kohlenoxyd, vier Volume Sumpfluft und ein Volum ölbildendes Gas zu erzeugen ſtrebt; allein die Reſultate des Verſuches ſind etwas verwickelter. Man erhält in der Röhre eine Spur von Kohle und in der Vorlage kondenſiren ſich 2 Prozente eines braunen Oels, das zum Theil zäh erſcheint, zum Theil blättrig kryſtalliniſch iſt. Der kryſtalliniſche Theil iſt im Alkohol löslich, während die zähe Flüſſigkeit ſich nur im Aether auflöſt. Das Gas beſteht aus einem Gemenge von Sumpfluft, ölbildendem Gas, Kohlenoxyd und einigen Spuren von Kohlenſäure.

Dieſer Verſuch, der von Th. v. Sauſſure mit vieler Sorgfalt angeſtellt wurde, klärte die Natur des Aethers ſehr auf, allein ſeine Zuſammenſetzung iſt erſt durch die nachſtehenden Analyſen ganz klar dargethan worden.

Der Aether entzündet ſich äußerſt leicht und brennt mit weißer rußender Flamme, ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen. Wird ſein Dampf mit dem zehnfachen Volumen Sauerſtoff gemengt, ſo verbrennt er mit heftiger Detonation, wenn man einen elektriſchen Funken durchſchlagen läßt und liefert 4 Volume Kohlenſäure, indem er ſechs Volume Sauerſtoffgas abſorbirt. Enthält das Sauerſtoffgas mehr als das Drittel ſeines Volums Aether, ſo iſt die Verbrennung nicht vollkommen. Läßt man einen elektriſchen Funken durch ein in gleichen Proportionen angewendetes Gemenge von Luft und Aether ſchlagen, ſo verpufft dieſer nicht und bleibt unverändert. Läßt man in eine Flaſche mit Sauerſtoffgas einige Tropfen Aether fallen, ſo reicht ſchon der ſogleich ſich bildende Aetherdampf zur Bildung eines explodirenden Gasgemenges hin.

Bereits Gay-Luſſac hat ſchon, indem er die von Th. von Sauſſure erhaltenen Reſultate mit der Dichtigkeit des Aetherdampfs zuſammenhielt, die wahre Zuſammenſetzung dieſes Körpers feſtgeſtellt. Später mittelſt Kupferoxyd gemachte Analyſen haben dieß vollkommen beſtätigt. Der Aether beſteht ſonach aus:

8 At. Kohlenſtoff	.	306,08	65,3
10 At. Waſſerſtoff	.	62,50	13,3
1 At. Sauerſtoff	.	100.00	21,5
1 At. Aether	.	468,58	100,0

Oder mit andern Worten aus

1 At. Doppeltkohlenwaſſerſtoff	.	256,08	75,9
2 At. Waſſer	. . .	112,20	24.1
1 At. Aether	. . .	468,58	100,0

Jedes Aetheratom repräſentirt vier Volume Dampf. Die Elementarformel dieſes Körpers $C^8 H^8, H^2 O$ zeigt ſonach, daß er die Hälfte weniger Waſſer als der Alkohol enthält.

3190. Bis jetzt hat man hinſichtlich der Einwirkung des Aethers auf die verſchiedenen chemiſchen Agentien noch wenig genaue Verſuche angeſtellt. Die wichtigſten Reſultate wollen wir hier aufzählen.

Setzt man ihn der Luft und dem Licht zum Beiſpiel in Flaſchen aus, welche man von Zeit zu Zeit öffnet, ſo verändert er ſich nach und nach, abſorbirt Sauerſtoff und verwandelt ſich allmählig in Eſſigſäure und Waſſer. Dieſe Umänderung findet, wie man behauptet, ſchneller ſtatt, wenn man den Aether ganz einfach in Berührung mit der Luft kocht. Die Gegenwart der Eſſigſäure wird nicht ſogleich erkannt, weil ſie ſich mit dem noch unzerſetzten Aether verbindet und Eſſigäther bildet. Iſt dieſe Umwandlung aber ſchon etwas weiter vorwärts geſchritten, ſo reagirt der Aether ſauer.

Es ſcheint demnach, daß der Aether ſchwierig zu konſerviren ſey, ohne daß er Eſſigäther oder Eſſigſäure bildet. Bis jetzt aber kennt man die Bedingungen der Veränderung, welche der Aether bei langſamer Einwirkung der Luft erleidet, noch nicht genau. Da der Eſſigäther vom Schwefeläther ſchwer zu unterſcheiden iſt, ſo läßt ſich auch die Bildung deſſelben nicht ſogleich im Entſtehungsmomente nachweiſen. Man müßte waſſerfreien und waſſerhaltigen Aether in Flaſchen thun, welche Sauerſtoffgas enthalten und die Produkte unterſuchen, welche ſich bilden, nachdem beide Stoffe eine Zeit lang miteinander in Berührung geweſen ſind.

Wir müſſen hier zugleich einige Worte von der Subſtanz erwähnen, welche Gay-Luſſac beobachtet hat, als er reinen Aether unterſuchte, der zwei Jahre lang in einer

damit ganz angefüllten Flaſche geſtanden hatte, die von Zeit zu Zeit geöffnet worden. Das ſpezifiſche Gewicht des Aethers war beträchtlicher und beim Abdampfen hinterließ es eine ſaure Flüſſigkeit. Während dieſer Operation ſtieg ſein Siedepunkt allmählig von 35,6° bis 55,6°. Der Rückſtand löſte ſich in allen Verhältniſſen im Waſſer auf, roch wie ein Gemiſch von Schwefeläther und Eſſigäther, und ſchmeckte brennend und anhaltend ſcharf; er enthielt Eſſigſäure. Die konzentrirte Schwefelſäure ſchied einige Tropfen eines klaren, bei gewöhnlicher Temperatur flüſſigen Oels ab, welches ſehr ſcharf ſchmeckte. Als man zu dieſem Rückſtand etwas Salzſäure und konzentrirte Schwefelſäure gab, und nun die Maſſe erkältete, ſetzten ſich weiße Flocken daraus ab, welche bei 65° wie Wachs ſchmolzen. Dieſe Subſtanz konnte mit Waſſer deſtillirt werden und nach dieſer Operation kryſtalliſirte ſie in Prismen. Sie roch ätherartig und ſchmeckte brennend; im Aether löſte ſie ſich leicht, und ſelbſt das Waſſer löſte Spuren davon auf, indem es Geruch und Geſchmack der Subſtanz annahm. Auf ein heißes Metallblech gebracht, verdampfte es und hinterließ eine Spur von Kohle. Wurde ſie auf den Boden einer kleinen Glasröhre mit einigen Glasfragmenten und Baryt erhitzt, ſo explodirte ſie und zerſchmetterte die Röhre in tauſend Splitter; daraus iſt zu ſchließen, daß ſie viel Chlor enthält, da ſie ſich in dieſem Falle wie das Chloral verhielt. Das Kali löſte ſie auf und wenn man beide zuſammen erhitzte, ſo bildete ſich Chlorkalium.

3191. Das reine Chlorgas zerſtört den Aether auf der Stelle unter Bildung einer rothen Flamme, mit Exploſion und Kohlenabſatz. Man darf, um dieſe Erſcheinungen zu beobachten, nur einige Tropfen Aether in eine Flaſche mit Chlorgas geben. Iſt das Chlor mit Kohlenſäure gemengt, ſo entzündet ſich das Gasgemenge erſt beim Kontakte mit einer brennenden Kerze; es findet eine leichte Detonation ſtatt und Kohle ſetzt ſich ab. Dieſer Kohlenabſatz iſt noch beträchtlicher, wenn man, nachdem der Aether entzündet worden, ihn in Chlor bringt, wo er zu brennen fortfährt.

Das Chlor wird durch den Aether abſorbirt, welcher ſich in ein dem Chloralkoholöl ähnliches Oel verwandelt, von

dem weiter unten die Rede ſeyn wird. Man hat mit Unrecht dieſe beiden Produkte öfter miteinander verwechſelt.

Will man den Aether mit Chlor behandeln, ſo muß er kalt gehalten werden, weil ſonſt jede Chlorgasblaſe eine Entzündung bewirkt. Man umgibt daher die Flaſche mit Eis. In dem Maaße aber als der Aether von dem Produkte der Reaction mehr und mehr aufnimmt, vermindert ſich die Intenſität dieſer, und man kann nun das Eis wegnehmen und zuletzt die Flaſche ſogar mit warmem Waſſer umgeben. Es bildet ſich viel Salzſäure und ein ölartiges Produkt, welches in einem Ueberſchuſſe des Aethers aufgelöſt bleibt.

Man ſchüttelt die Subſtanz mit Waſſer, und läßt ſie dann ſo lange kochen, bis der Siedepunkt feſt ſtehen bleibt. Zuletzt wird ſie deſtillirt.

Nach Liebig ſiedet ſie bei 139°, und hat ein ſpez. Gewicht von 1,611. Sie iſt ölig, und riecht aromatiſch, und löſt ſich weder in Waſſer noch in wäßrigen Alkalien auf, von denen ſie gar nicht angegriffen wird. In der Kälte widerſteht ſie der Einwirkung der konzentrirten Schwefelſäure, wodurch ſie ſich von dem Oel unterſcheidet, welches durch die Reaction des Chlors auf den Alkohol erzeugt wird.

Miſcht man dieſe Subſtanz mit einer weingeiſtigen Kaliauflöſung, ſo wird viel Chlorkalium gebildet. Gibt man Waſſer hinzu, ſo fällt ein ölig-aromatiſcher Körper nieder, der von eigenthümlicher Beſchaffenheit zu ſeyn ſcheint; alle dieſe Erſcheinungen erheiſchen eine neue Unterſuchung.

Der Aether löſt das Brom ſehr leicht auf. Er ſcheidet ſelbſt dieſen Körper aus dem Waſſer ab, indem er ſich gelblichroth färbt. Anfänglich löſt ſich das Brom auf, ohne den Aether zu verändern, allein läßt man eine ſolche Auflöſung einige Tage lang ſtehen, ſo verliert ſie ihre Farbe. Sie enthält dann Bromwaſſerſtoffſäure und eine ätherartige Bromverbindung.

Das Jod löſt ſich gleichfalls im Aether auf. In der braunen Auflöſung erzeugt ſich nach und nach Jodwaſſerſtoffſäure und wahrſcheinlich eine andere Subſtanz, welche noch nicht weiter berückſichtigt worden iſt.

Der Schwefel löſt ſich in kleiner Menge, aber ziemlich leicht im Aether auf, ſelbſt bei niedriger Temperatur. Die Auflöſung iſt farblos, und riecht und ſchmeckt nach Schwefelwaſſerſtoff. Sie enthält ungefähr 0,013 Schwefel und kann ſelbſt mit etwas Waſſer gemiſcht werden, ohne daß dieſer Körper ſich abſetzt. An der Luft wird die Auflöſung ſauer und durch Abdampfen erhält man den Schwefel wieder in feinen Nadeln.

Der Aether löſt etwas mehr Phosphor und zwar ungefähr 2,66 Prozente ſeines Gewichtes auf. Die Auflöſung iſt farblos und leuchtet im Dunkeln. An der Luft wird ſie ſauer und wenn ſie mit Waſſer oder Alkohol gemiſcht wird, ſetzt ſich Phosphor daraus ab. Wenn man, nachdem die Hälfte des Aethers davon abdeſtillirt worden, den Rückſtand erkalten läßt, ſo kryſtalliſirt der Phosphor daraus. Dem Sonnenlichte ausgeſetzt, trübt ſich die Auflöſung und ſetzt rothe Flocken ab. Iſt Phosphor im Ueberſchuß vorhanden, ſo wird er ſelbſt roth.

3192. Der Aether löſt ſich in einer gewiſſen Menge Waſſers auf und zwar erfordert ein Theil deſſelben neun Theile vom Letztern. Die Auflöſung verliert ihren Aether in der Wärme. Auch umgekehrt löſt der Aether etwas Waſſer auf, ſo daß, wenn er mit Waſſer geſchüttelt wird, er ſtets davon enthält. Man befreit ihn vom Waſſergehalt durch Schütteln mit Chlorcalcium.

Der Aether verbindet ſich mit einer kleinen Menge Schwefelſäure nicht, miſcht man aber beide Flüſſigkeiten zu gleichen Theilen miteinander, ſo findet eine Verbindung ſtatt und das Gemenge wird ſchwarz. Deſtillirt man daſſelbe, ſo erhält man ſüßes Weinöl, ölbildendes Gas, Eſſigſäure, ſchweflichte Säure und Waſſer, indem ein anfänglich harziger, dann kohliger Körper zurückbleibt.

Der Aether und die Salpeterſäure zerſetzen ſich, wenn ſie miteinander erhitzt werden und man bekommt Kohlenſäure, Eſſigſäure und Oxalſäure.

Der Aether miſcht ſich in allen Verhältniſſen mit Alkohol, dem er ſeinen Geſchmack und Geruch mittheilt; die Gegenwart des Alkohols gibt ſich durch die größere Dichtigkeit

und den höhern Siedepunkt der Flüſſigkeit zu erkennen. Man wendet ein Gemiſch von zwei Theilen Alkohol und einen Theil Aether in der Medizin unter dem Namen Hoffmanns Tropfen (Liquor anodynus Hoffmanni) an.

Die Alkalien wirken nur ſchwach auf den Aether ein; operirt man aber unter dem gleichzeitigeu Einfluſſe der Luft, ſo entſteht beſonders bei Anwendung einer gelinden Wärme Eſſigſäure, welche ſich mit dem Alkali verbindet. Behandelt man den Aether in verſchloſſenen Gefäßen mit Kali- oder Kalkhydrat, ſo erhält er einen übeln Geruch und löſt eine geringe Menge des Alkalis auf.

Das Ammoniakgas wird vom Aether in Menge abſorbirt.

Das Kalium und Natrium oxydiren ſich langſam im Aether, wobei ſich Waſſerſtoff oder vielmehr ein anderes Gas entbindet, welches noch nicht näher unterſucht worden iſt.

Das Goldchlorid löſt ſich im Aether vollkommen auf und dieſer entzieht daſſelbe ſelbſt ſeiner wäßrigen Auflöſung. Von dieſer Eigenſchaft macht man nützliche Anwendung bei der Analyſe, wenn man Goldchlorid von andern Chloriden ſcheiden will, welche der Aether dem Waſſer nicht entzieht. Schon im Jahr 1785 ſchied Hellot auf dieſe Weiſe das Gold vom Zink. Auch das Eiſenchlorid und der Aetzſublimat beſitzen dieſe Eigenſchaft und können gleich dem Goldchlorid vom Waſſer durch Aether geſchieden werden.

Der Aether löſt auch gewiſſe Metallſalze auf, von denen ich hier nur das ſalpeterſaure Queckſilber nenne, welches er ſelbſt einer wäßrigen Auflöſung dieſes Salzes entzieht, wenn es nämlich Säureüberſchuß hat. Dieſe von Cadet und Laſſone bereitete Auflöſung war als Merkerialäther bekannt.

3193. Der Schwefeläther wird häufig als Arzneimittel angewendet, theils rein, theils mit Alkohol gemiſcht, in welchem letzteren Falle er die bekannten hoffmänniſchen Tropfen bildet.

Man bedient ſich ſehr häufig des Aethers als Auflöſungsmittel bei der Analyſe vegetabiliſcher und animaliſcher Stoffe. Er löſt vorzüglich die fetten oder harzigen Subſtanzen auf, welche der Alkohol wenig angreift, während er dagegen nicht auf diejenigen Körper wirkt, welche der Alkohol auflöſt.

Im Allgemeinen löſen ſich die ſehr waſſerſtoffhaltigen Körper beſſer im Aether als im Alkohol und beſſer im Alkohol als im Waſſer auf. Der umgekehrte Fall findet ſtatt bei den ſauerſtoffreichen organiſchen Körpern.

3194. Bereitung des Aethers. Man bereitet den Aether, indem man ein bloßes Gemenge von Alkohol und Schwefelſäure deſtillirt und das erhaltene Produkt mittelſt Waſſer und Alkalien reinigt und zuletzt noch einmal deſtillirt. Schon ſeit langer Zeit hatte man nun beobachtet, daß die Schwefelſäure durch dieſe Behandlung nicht verändert wurde, und man ſuchte deshalb Nutzen daraus zu ziehen.

Cadet empfahl zum Beiſpiel, auf die nach der erſten Deſtillation in der Retorte bleibende Schwefelſäure ein dem zuerſt angewendeten gleiches Quantum Alkohol zu gießen und nun die Deſtillation zu wiederholen. Die Erfahrung lehrte aber bald, daß dieſes Verfahren verworfen werden mußte, weil eine zu hohe Temperatur die Säure gegen das Ende der erſten Deſtillation verändert hatte.

Boullay rieth ein zweckmäßigeres Verfahren, das allgemein wurde. Es beſteht darin, daß man dem Gemenge Alkohol zugibt, in dem Maaße als die Bildung des Aethers vorwärts ſchreitet. Dieſes Verfahren muß allen Verſuchen, den Aether ſicherer und wohlfeiler zu bereiten, zum Grunde gelegt werden. Wir werden auch ſehen, wenn weiter unten die Theorie der Aetherbildung abgehandelt wird, daß durch dieſe Methode eine beliebig große Menge Aether in Alkohol verwandelt werden kann. Da das bis auf dieſen Punkt vervollkommnete Verfahren meines Wiſſens noch nicht im Großen ausgeführt worden, ſo werde ich hier nur die bis jetzt angewendeten Apparate beſchreiben.

3195. Die an ſich zwar ſehr einfache Bereitung des Aethers erfordert doch einige Vorſichtsmaaßregeln, welche hier nun angedeutet werden ſollen. Man miſcht gleiche Theile konzentrirte Schwefelſäure und rektifizirten Alkohol von 36°. Da die Wärme, welche ſich während des Miſchens entbindet, ſo bedeutend ſeyn würde, daß dadurch die Gefäße zerſpringen würden, ſo muß man die Säure unter beſtändigem Umrühren des Gemenges in kleinen Portionen zugeben. Wird

es zu heiß, ſo ſetzt man eine Zeitlang aus mit dem Zugießen und fährt erſt ſpäter damit fort. Sobald der größere Theil der Säure zugegeben worden, hört man mit dem Zugießen auf und ſtellt einen Theil davon zurück, um das Gemenge damit wieder zu erwärmen, in dem Momente, wo man die Deſtillation beginnt. Es iſt nämlich vortheilhaft, das Gemenge bis zum andern Tag ruhig ſtehen zu laſſen.

Der Apparat kann aus einer mit Vorſtoß verſehenen Retorte beſtehen, nebſt einem langhalſigen tubulirten Kolben. Die Retorte wird in ein Sandbad geſtellt und die Vorlage in eine Schüſſel mit Waſſer, welches ſich beſtändig erneuert. In den Tubulus der Vorlage iſt ein Heber eingeſetzt, der beſtimmt iſt, den Aether herauszuziehen und in die nebenſtehenden Flaſchen zu leiten.

Man gibt nun den letzten Antheil Säure in das Gemenge und gießt Alles in die Retorte. In den Tubulus der Retorte wird eine S förmig gekrümmte Röhre eingeſetzt, deren unteres Ende in eine faſt harröhrchenförmige Spitze ausgezogen iſt und faſt bis zu zwei Drittel tief in die Flüſſigkeit hineinreicht. Man erhitzt nun, bis man ein ſchwaches Braußen hört, und läßt jetzt das Feuer ausgehen, denn das Kochen beginnt nun und geht ununterbrochen ruhig fort. Um die Flüſſigkeit regelmäßig im Kochen zu erhalten, legt man ſpäter wieder einige glühende Kohlen unter. Da der Apparat vollkommen verſchloſſen iſt, ſo treibt die innere Ausdehnung, wenn ſich etwas mehr Dämpfe als gewöhnlich entbinden, die kondenſirte Flüſſigkeit durch den Heber heraus, wodurch man in den Stand geſetzt wird die Produkte zu theilen.

Hat man ein Liter des Produktes in dem Rezipienten aufgefangen, ſo gießt man durch die S Röhre ein gleiches Quantum Weingeiſt nach. Da die untere Oeffnung der Röhre fein ausgezogen iſt, ſo fließt der Alkohol langſam nach und das Gemenge wird nicht merklich erkältet. Das Kochen und die Aetherbildung geht nun ununterbrochen fort und die in der Retorte befindliche Flüſſigkeit enthält immer dieſelben Mengen von Säure und Alkohol.

Hat man auf dieſe Weiſe ein Quantum Weingeiſt zugegeben, was demjenigen gleich iſt, das man anfangs zu dem

Gemenge fügte, ſo überläßt man die Operation ſich ſelbſt und unterhält das Feuer mehrere Stunden lang. Sobald man ſpäter weißliche Dämpfe im Gefäße bemerkt, welche daſſelbe ſtark erhitzen und ſich nicht wieder verdichten, ſo hört man auf zu deſtilliren. Nun hängen ſich an die Wände des Vorſtoßes kleine Tröpfchen von ſchwerem Weinöl, welches in Streifen herabrinnt, ohne ſich mit dem übrigen Produkte zu miſchen. Sobald dieſes erſcheint, iſt es unnütz die Operation weiter zu treiben; die Hitze des Ofens reicht nun hin, den wenigen Aether zu bilden, den man noch erhalten kann.

3196. Gewöhnlich theilt man das Geſammtprodukt in drei Theile; der erſte Theil enthält wenig Aether, ſondern faſt nur Alkohol, der ſich verflüchtigt, ehe die Schwefelſäure noch auf ihn reagirte; der zweite bei Weitem beträchtlichere Theil iſt der reinſte und wird unmittelbar rektifizirt. Man ſetzt ihm ein Sechſtel ſeines Gewichtes baſiſch kohlenſaures Kali hinzu, welches ſich des Waſſers oder der ſchweflichten Säure bemächtigt und das ſchwere Weinöl zerſetzt, welches der Aether enthalten kann. Man ſchüttelt das Gemenge, und wenn der Aether einen angenehmen und reinen Geruch zeigt, ſo rektifizirt man ihn in einem dem vorigen ähnlichen Apparat, deſſen Retorte aber nicht tubulirt zu ſeyn braucht.

Die Rektifikation muß im Waſſerbad geſchehen und äußerſt langſam geleitet werden. Man ſammelt zwei Drittheile der eingeſetzten Flüſſigkeit auf und erhält ſo einen vollkommen reinen Aether.

Der bei der Rektifikation bleibende Rückſtand wird mit dem dritten Produkt von der erſten Operation vereinigt und einige Tage lang mit dem kohlenſauren Kali in Berührung gelaſſen, das zur vorigen Reinigung gedient hat; man ſetzt etwas Waſſer und fein gepulvertes Manganüberoxyd zu, um die in Menge vorhandene ſchweflichte Säure wegzuſchaffen. Die Reaction dieſer Säure auf das Manganoxyd bewirkt eine ſo beträchtliche Wärmeentbindung, daß die Flüſſigkeit ins Kochen kommen würde, wenn man nicht das Manganüberoxyd in kleinen Portionen zugeben würde. Man gießt zu dem Gemenge, wenn es ſich zu ſehr erhitzen ſollte, eine gewiſſe Menge kalten Waſſers. Dieſes begünſtigt die Einwirkung

ſpäter und dient auch zur Auflöſung des erzeugten ſchwefel-ſauren und unterſchwefelſauren Mangans. Die Flaſche, in der die Reaction ſtatt findet, wird nach Bedürfniß in kaltes Waſſer getaucht. Sobald der Geruch nach ſchweflichter Säure gänzlich verſchwunden iſt, zieht man mittelſt eines Hebers die Aetherſchicht ab. Dieſer enthält noch etwas Weinöl, welches man durch mäßige Rektifikation davon ſcheidet. Dieſer Aether kommt jedoch dem Hauptprodukt nie an Reinheit gleich und muß daher bloß zu techniſchem Gebrauch aufbewahrt werden.

3197. Das hier beſchriebene Verfahren iſt ungefähr das, welches man in allen Laboratorien befolgt, in denen man Aether bereitet; allein die Apparate könnten noch einfacher ſeyn. Man könnte z. B. eine bleierne Deſtillirblaſe anwenden, deren Helm mittelſt einer langen Röhre mit einem gewöhnlichen Schlangenrohr in Verbindung ſteht. Letzteres führt den Aether in eine Flaſche mit engem Hals, die als Rezipient dient. Die Deſtillirblaſe iſt ferner mit einer Röhre verſehen, durch welche man den Weingeiſt hineinfließen laſſen kann, der denjenigen erſetzt, welcher in Aether verwandelt worden. Die erſte Deſtillation geſchieht über freiem Feuer.

Will man den Aether rektifiziren, ſo wendet man noch eine zweite Deſtillirblaſe an, und dann kann man auch ſtatt des kohlenſauren Kalis gebrannten Kalk nehmen; man erhält dieſelben Reſultate und ſeine Anwendung kommt viel wohlfeiler zu ſtehen.

Man erhält leicht dreißig bis vierzig Liter Aether täglich, wenn die Deſtillation gehörig geleitet wird. Die Anwendung der Deſtillirblaſe ſtatt der gläſernen Apparate hat den Preis des Aethers bedeutend herabgedrückt. Wahrſcheinlich wird er noch billiger geliefert werden können, wenn man die Andeutungen benützt, welche ſich aus der Theorie ergeben.

3198. Theorie der Aetherbildung. Wir ſehen alſo, daß der Aether durch Deſtillation eines Gemenges von Alkohol und konzentrirter Schwefelſäure erzeugt wird. Durch zweckmäßige Einrichtungen kann der Alkohol in Aether und Waſſer verwandelt werden, ohne daß die Schwefelſäure die geringſte Veränderung erleidet bei der erſten Operation. Nimmt man z. B.

Zwei Volume Alkoholdampf, ſo erhält man
Ein Volum Aetherdampf und
Ein Volum Waſſerdampf.

Es gibt daher wenige chemiſche Erſcheinungen, welche an ſich ſo einfach ſind als die Bildung des Aethers; wenige aber gibt es, die ſo verwickelt ſind, wegen der ſie begleitenden Umſtände. Blicken wir auf die zufällige Thatſache hin, welche ſich bei der gegenſeitigen Einwirkung der Schwefelſäure auf den Alkohol darbieten, ſo iſt es begreiflich, daß es eines langen Studiums und vieler nutzloſen Verſuche bedurfte, um die Hauptthatſache, worauf die Bildung des Aethers beruht, von den äußern Zufälligkeiten zu ſondern. Obſchon es eine weitläufige Erörterung erfordert, die am Schluſſe dieſes Artikels ihren Platz finden wird, ſo kann ich doch jetzt ſchon einen klaren Ueberblick von dem geben, was zur richtigen Verſtändniß der Theorie der Aetherbildung unerläßlich iſt.

Bringt man Schwefelſäure und Alkohol zuſammen, ſo bildet ſich doppeltſchwefelſaurer Doppeltkohlenwaſſerſtoff nebſt einem Theil Schwefelſäure. Erwärmt man dieſes Gemenge, ſo wird noch mehr von dem Biſulphat gebildet. Erhitzt man aber noch ſtärker, ſo wird das Biſulphat nach und nach wieder zerſtört und es entbindet ſich Aether und Waſſer.

In dem Maaße als der Aether fortgeht, ſteigt der Siedepunkt der Flüſſigkeit, und in einem gewiſſen Zeitpunkt tritt das ſchwere Weinöl mit der ſchweflichten Säure zugleich auf.

Nachher würde die Reaction einen ſonderbaren Charakter annehmen, nämlich in Beziehung auf die Natur des Alkohols; es würde ſich Waſſer, Kohlenſäure, ſchweflichtſaures Gas, Schwefel und eine kohlige Subſtanz bilden, in Folge der wechſelſeitigen Zerſtörung des Alkohols und der Schwefelſäure.

Dieſe Thatſachen ſuchte man einigermaſſen aufzuklären, indem man ſie auf die Theorien bezog, durch welche man die Einwirkung der Säure auf den Alkohol im Allgemeinen erklärt.

Man könnte die in dieſer Hinſicht ſich darbietende Schwierigkeit ſchnell beſeitigen: man dürfte nur, wie neuerdings vorgeſchlagen worden, die Anſicht aufſtellen, daß der Alkohol un-

ter der Einwirkung der Schwefelſäure in Aether und Waſſer zerfällt, welche beide ſich entbinden; allein es iſt nicht ganz unnütz, die Meinungen zu prüfen, welche jener Anſicht vorausgegangen ſind, ja man ſollte ihnen ſogar den Vorzug einräumen. Dieſe haben mehr oder weniger verſucht, die Bildung oder die Rolle der übrigen Produkte zu erklären, deren einige mir ſehr weſentlich zu ſeyn ſcheinen.

3199. Es würde unnütz ſeyn, weiter als bis zu Fourcroy und Vauquelin zurück zu gehen; und ſelbſt in jener Zeit, als ſich beide Chemiker mit dieſer Frage beſchäftigten, entbehrten ſie noch der nöthigen Elemente zur Beurtheilung derſelben, nämlich genauer analytiſcher Angaben über den Aether und Alkohol. Folgendes ſtellten ſie als Grundſatz ihrer Theorie auf.

Sobald ſich Aether bildet, erzeugt ſich auch zugleich Waſſer und ſo lange dieſe Erſcheinung andauert, erleidet die Schwefelſäure keine Veränderung. Erſcheint endlich die ſchweflichte Säure, ſo wird weniger Aether erzeugt, oder es hört die Aetherbildung ganz auf. Man erhält ſchweres Weinöl, Waſſer und Eſſig. Endlich wenn das Weinöl verſchwindet, erhält man ſchweflichte Säure und Kohlenſäure.

Dieſe Beobachtungen führten genannte Chemiker zu der Annahme, daß während der ganzen Dauer der Operation ſich Waſſer auf Koſten der Elemente des Alkohols bilde. Sie glaubten aber, daß der Abſatz von Kohle und die Erzeugung von Kohlenſäure weſentliche Erſcheinungen ſeyen, indem ſie ſich auf die offenbar ungenauen Analyſen des Alkohols und Aethers ſtützte.

Dasjenige, was Fourcroy und Vauquelin richtig beobachtet und zuerſt bemerkt haben, iſt die gleichzeitige Deſtillation des Waſſers und Aethers, auf welche Thatſache ſie beſonders die Aufmerkſamkeit der Chemiker hinwieſen.

Bald darauf beſtritt Dabit die Theorie von Fourcroy und Vauquelin. Dieſer Chemiker betrachtete den Aether als entwaſſerſtofften Alkohol, was aber nicht richtig iſt. Allein dieſe irrige Anſicht führte, wie dieß öfter in den experimentellen Wiſſenſchaften der Fall iſt, zu einer merkwürdigen Entdeckung. Seiner Theorie gemäß müßte die

Schwefelſäure eine partielle Desoxydation erleiden und zwar eine geringere als diejenige, welche zur Umwandlung derſelben in ſchweflichte Säure nöthig iſt, weil der Aether noch lange vor Erſcheinung dieſes Gaſes ſich bildet. Dieſer Umſtand ſchien ſpäter ſich zu beſtätigen, durch ſeine Entdeckung der Schwefelweinſäure, die er voraus geſehen und angekündigt hatte, und welche er auch als Reſultat einer Reihe von Verſuchen erhielt, die er in dem Sinne anſtellte, wie ſeine Theorie es andeutete.

Dieſe Entdeckung hatte keine unmittelbare Folge. Einige Jahre nachher waren die Verſuche von Dabit über dieſen Gegenſtand in Vergeſſenheit gerathen; die Analyſen von Th. von Sauſſure lehrten die Zuſammenſetzung des Alkohols und Aethers kennen und ein gelehrter Streit der ſich über dieſe Reſultate entſpann, veranlaßte Gay-Luſſac, die Natur dieſer Körper genau zu beſtimmen, woraus eine ſo einfache Theorie der Aetherbildung ſich ergab, daß man lange Zeit nach keiner andern ſuchte.

Die Beobachtungen von Gay-Luſſac lieferten den Beweis, daß der Alkohol und Aether nur durch den quantitativen Waſſergehalt ſich von einander unterſcheiden. Nun ſah man auch andrerſeits, daß der Aether unter der Einwirkung einer Säure gebildet wird, welche ſehr begierig nach Waſſer iſt, und dieß führte natürlich zu der Annahme, daß der Alkohol die Hälfte ſeines Waſſers verliert, um ſich in Aether zu verwandeln, und daß dann die Schwefelſäure ſich dieſes Waſſers bemächtigt. Die übrigen Produkte wurden als zufällig betrachtet.

Da aus den Verſuchen von Boullay ſich ſpäter ergab, daß auch die Phosphorſäure und Arſenikſäure die Eigenſchaft beſitzen, den Alkohol in Aether zu verwandeln; und als ferner Desfoſſes zeigte, daß auch die Fluoborſäure ſich auf gleiche Weiſe gegen den Alkohol verhielt, ſo fand man in dieſen neuen Thatſachen eine kräftige Beſtätigung dieſer Theorie, indem nämlich alle dieſe Säuren die Eigenſchaft, das Waſſer anzuziehen, im hohen Grade beſitzen und es ebenfalls aufs kräftigſte zurückhalten.

3200. Man ließ nun nicht allein die Beobachtungen Dabits, ſondern auch die weſentliche Thatſache, daß Aether und Waſſer gleichzeitig überdeſtilliren, ganz unbeachtet. Wie ſollte man alſo erklären, daß das Waſſer vermöge ſeiner Verwandtſchaft zur Säure aus dem Alkohol abgeſchieden werde, da es doch entweicht und gleichzeitig mit dem Aether überdeſtillirt.

Da die Verſuche von Sertürner, Vogel und Henell die Exiſtenz der Schwefelweinſäure außer Zweifel geſetzt hatten, ſo ſuchte man die Beziehung, in welcher ſie zu dem Aether ſteht, näher zu erforſchen. Es iſt ſchwierig, die in dieſer Hinſicht vorgeſchlagenen Erklärungen in Formeln auszudrücken, denn man ſuchte vielmehr darzuthun, daß beide Körper in gewiſſer Verbindung mit einander ſtehen, anſtatt etwa mit Hilfe der erſten eine vollſtändige Theorie aller einzelnen, die Aetherbildung begleitenden Erſcheinungen aufzuſtellen. Allein dieß war eine gleichfalls ſchwierige Aufgabe, denn man kannte die Schwefelweinſäure ſelbſt zu wenig, um näher in alle Details eingehen zu können, wozu vor Allem eine genaue Kenntniß ihrer Eigenſchaften erforderlich geweſen wäre.

Diejenigen, welche den Aether als eine Baſis und die Schwefelweinſäure als ein Biſulphat des Aethers anſehen, konnten ſagen, daß dieſes Biſulphat ſich in der Kälte bilde, leichter aber noch bei gelinder Wärme, und daß es wieder bei höhern Hitzgraden zerſtört werde, indem es ſeinen Aether abgibt und die Schwefelſäure wieder frei wird, welche es erzeugt hatte.

Diejenigen, welche den Aether als ein Hydrat betrachten und die Rolle der Baſis dem Doppelkohlenwaſſerſtoff zutheilen, konnten ebenfalls ſagen, daß ſich dieſes Biſulphat in der Kälte, beſſer aber noch bei erhöhter Temperatur bilde, und daß es in der Hitze zerſtört werde. Sie machten bemerklich, daß dieſes Biſulphat, wenn es mit Waſſer gemengt und erhitzt wird, Schwefelſäure und Alkohol bildet, was zur Genüge beweiſt, daß, indem die Säure ſich vom ölbildenden Gaſe trennt, dieſes wieder des Waſſers ſich zu bemächtigen ſucht. Es durfte alſo nicht zu auffallend erſcheinen, daß in Gegen-

wart der Schwefelſäure oder ſelbſt eines Ueberſchuſſes des Biſulphates, der frei werdende Doppeltkohlenwaſſerſtoff nur die zur Bildung des Aethers erforderliche Waſſermenge abſorbiren konnte.

Die vorgeſchlagenen zwei Theorien ſcheinen mir demnach auf folgende Weiſe kurz zuſammen gefaßt werden zu können.

Die Schwefelſäure ſucht ſich des Waſſers im Alkohol zu bemächtigen; nimmt es nur die Hälfte auf, ſo verwandelt es ihn in Aether; nimmt es aber alles Waſſer auf, ſo wird er in Doppeltkohlenwaſſerſtoff verkehrt. Die Bildung des Biſulphates und des neutralen Sulphates vom Doppeltkohlenwaſſerſtoff ſind nur zufällige Erſcheinungen, welche von der Aetherbildung ganz unabhängig ſind.

Oder auch im Gegentheil, die Schwefelſäure bildet durch Vermiſchen mit Alkohol Schwefelweinſäure, deren Quantität durch die erſte Einwirkung der Wärme noch vermehrt wird. Zerfällt dieſe Säure ſpäter wieder, ſo bildet ſich dann erſt Aether, der ſich entbindet, in dem Maaße als die Schwefelweinſäure verſchwindet.

3201. So weit war ungefähr die Frage gelöſt, als Liebig einige Verſuche zur weitern Erforſchung dieſes Gegenſtandes anſtellte, deren Reſultate wir hier zuſammenſtellen wollen.

Deſtillirt man ein Gemenge aus gleichen Theilen Alkohol von 85 Proz. Gehalt und konzentrirter Schwefelſäure, ſo fängt dieſes bei 120° zu kochen an und man erhält Alkohol. Bald ſteigt die Temperatur bis auf 127° und man erhält Alkohol mit Aether gemengt. Von dieſem Hitzgrade an bis zu 140° geht Aether und Waſſer über, und dieſe letztere Erſcheinung dauert an bis zu 160°, wo dann die Flüſſigkeit ſchwarz zu werden anfängt. Bei ungefähr 167° beginnt die Bildung von ſchweflichter Säure; zwiſchen 170° und 180° entbindet ſich noch Aether, allein mit viel ſchweflichter Säure, ferner mit ſchwerem Weinöl gemengt, wobei zugleich auch Kohlenwaſſerſtoff fortgeht.

Liebig nimmt dem gemäß an, daß die Schwefelweinſäure ſich bildet und unzerſetzt auch erhält bis 127°; daß ſie

aber von dieſem Punkte an und beſonders gegen 140° ſich in Schwefelſäure, Waſſer und Aether zerſetzt.

Um die Natur der reagirenden oder gebildeten Produkte genauer zu erforſchen, beſtimmte er die Siedepunkte der verſchiedenen Hydrate der Schwefelſäure, welche unter den Bedingungen, denen die Operation unterliegt, gebildet werden können. Folgende Siedepunkte hat Liebig feſtgeſtellt.

	Siedepunkt.
$SO^3 + H^2 O$	316°
$SO^3 + H^6 O^3$	163 bis 170°
$SO^3 + H^8 O^4$	136 bis 140°
$SO^3 + H^{10} O^5$	118 bis 123°

Dem zu Folge ſieht man, daß die Säure $SO^3 + H^8 O^4$ die einzige iſt, welche in dem Gemenge, aus dem der Aether ſich erzeugt, permanent bleiben kann. Eine ſchwächere Säure würde Waſſer verlieren; eine ſtärkere Säure würde dagegen den Alkohol verkohlen.

Liebig macht ſeine Anſichten namentlich bei dem Gemenge geltend, welches aus 147 Th. Schwefelſäure und 110 Alkohol von 85 Proz. beſteht, ein Gemenge, welches enthält

3 At. Säure . . . $3\ SO^3, H^2 O$

2 At. Alkohol . . . $2\ (C^8 H^{12} O^2 + H^2 O)$

Durch die Erhitzung verändert ſich das Gemenge ſo, daß zwei Drittel der Säure ſich in Schwefelweinſäure verwandeln und man hat dann zunächſt

1 At. Schwefelweinſäure . . . . . $2\ SO^3 + C^8 H^{12} O^2$.

1 At. verdünnte Schwefelſäure . . . $SO^3 + H^8 O^4$

1 At. Alkohol zu 85 Proz. Gehalt . . $C^8 H^{12} O^2 + H^2 O$

Iſt dieſes Gemenge bis auf 140° erhitzt worden, ſo entbindet ſich plötzlich Aether und Waſſer, indem die Schwefelweinſäure zerſetzt wird. Zugleich aber bildet der freie Alkohol wieder neue Schwefelweinſäure, die ſich dann ebenfalls wieder zerſetzt.

Gegen dieſe Erklärung könnte man einwenden, daß im Allgemeinen der entſtehende Aether des Waſſers ſich bemächtigt, um Alkohol zu bilden, und daß man hier eine gleichzeitige Entbindung des Aethers und Waſſers annimmt. Liebig aber bemerkt, daß dieſe gleichzeitige Entbindung nur

ſcheinbar iſt, indem der Aether von der Schwefelweinſäure und das Waſſer von der verdünnten Säure herrührt. Dieſe Bemerkung hebt die Schwierigkeit auf genügende Weiſe.

Es iſt demnach begreiflich, daß wenn man beſtändig Alkohol von 85 Proz. Gehalt zufließen läßt, ſo könnte die Erſcheinung ununterbrochen fortdauern. Wenn man aber im Gegentheil aufhört Alkohol zuzugeben, ſo wird der Siedepunkt unaufhörlich ſteigen und eine zerſtörende Reaction wird zwiſchen der Schwefelſäure und dem übrigen Alkohol eintreten.

Die Gegenwart eines leichten Ueberſchuſſes von Waſſer würde die Erſcheinung des Aethers verzögern, ohne ſie jedoch zu verhindern. Die Säuren $SO^3, H^6\,O^3$ und $SO^3, H^8\,O^4$, obgleich ſie unfähig ſind durch Miſchen mit Alkohol in der Kälte Schwefelweinſäure zu erzeugen, geben jedoch dieſe ebenſo gut als die konzentrirte Säure, wenn man das Gemenge bis zum Sieden erhitzt.

In einem Gemenge von Alkohol, Säure und Waſſer wird ſich alſo Aether bilden, wenn bei fortſchreitender Deſtillation, indem der Ueberſchuß vom Waſſer oder Alkohol ſich entbunden hat, man die Temperatur von 130° erreicht haben wird. Man hat alſo bei der Aetherbildung nur ein einziges Hinderniß zu fürchten, nämlich einen Ueberſchuß von Schwefelſäure.

3202. Mitſcherlich gelangte ſeinerſeits auch zu ähnlichen Reſultaten, er erklärt dieſelben aber auf ganz andere Weiſe.

Wenn man 100 Th. Schwefelſäure, 20 Th. Waſſer und 50 Th. abſoluten Alkohol miteinander miſcht und erhitzt dann das Gemenge bis der Siedepunkt auf 140° geſtiegen, ſo braucht man nur Alkohol ununterbrochen in das Gefäß fließen zu laſſen, um beſtändig Aether mit reinem Waſſer und etwas Alkohol gemengt zu erhalten. Das Produkt enthält dann

65 Aether,
18 Alkohol,
17 Waſſer.

Operirt man mit Alkohol von 82 Proz. Gehalt, ſo kann man 56 Proz. Aether erhalten; dieſer entſpricht dann 68 Prozenten Alkohol, der als rein angenommen iſt. Es entgeht alſo

immer etwas Alkohol der Reaction, denn der reine Alkohol müßte 81 Aether und 19 Proz. Waſſer geben.

Läßt man alſo einen Strom abſoluten Alkohols durch ein bei 140° kochendes Gemenge von Schwefelſäure und Alkohol gehen, ſo verſchwindet der Alkohol und wird erſetzt durch entſprechende Mengen von Aether und Waſſer, ohne daß hierbei andere Produkte ſich bilden.

Nachdem Mitſcherlich dieſe weſentliche Thatſache feſtgeſtellt hatte, erklärt er dieſelbe, indem er annimmt, daß die Verwandlung des Alkohols in Aether und in Waſſer durch eine eigenthümliche Einwirkung auf die Schwefelſäure geſchähe. Da die Säure unverändert bleibt, ſo vermuthet er, daß ſie durch bloße Berührung wirke, wie z. B. das Gold auf das oxydirte Waſſer. Er reiht an dieſe Wirkung durch Kontakt viele andere Erſcheinungen aus der organiſchen Chemie, von denen wir weiter unten ſprechen werden.

Er iſt der Anſicht, daß ſelbſt die Bildung des Doppeltkohlenwaſſerſtoffs einer Wirkung durch Kontakt zuzuſchreiben ſey, welche aber nur bei einer Temperatur ſtatt findet, welche 200° noch überſteigt, und bei welcher der Alkohol ſich in Waſſer und Doppeltkohlenwaſſerſtoff zerſetzt, welche beide fortgehen.

Dieſe Theorie bietet zwar den großen Vortheil dar, daß ſie viele noch einzeln ſtehende und unerklärte Erſcheinungen in eine einzige Gruppe zu vereinigen ſucht; allein es leuchtet zugleich auch ein, daß ſie dieſelben nicht erklärt und daß ſie nur eine bequeme Definition darbietet, welche erlaubt, ſich derſelben einſtweilen zu entledigen.

Die Kontaktreaktionen können zwar nicht mehr beſtritten werden, und das oxydirte Waſſer bietet uns ganz ähnliche Beiſpiele dieſer Art dar; allein ehe wir die Aetherbildung zu dieſer Reihe von Erſcheinungen ſtellen, müſſen die Eigenſchaften der Schwefelweinſäure noch genauer unterſucht werden.

Liebig erklärt alſo durch ſeine Theorie die Thatſachen, ohne daß man gezwungen iſt, ſeine Zuflucht zu dieſer neuen

Art chemiſcher Wirkung *) zu nehmen und in dieſer Beziehung verdient ſie vielleicht den Vorzug; allein die Theorie Mitſcherlichs wird ihrer Einfachheit wegen nicht weniger Anhänger finden. Ehe wir aber zwiſchen beiden wählen, wollen wir neue Verſuche abwarten, die mit reiner Schwefelweinſäure anzuſtellen ſind, wenn man dieſe Frage auf genügende Weiſe beantworten will.

Wie es nun auch mit der Theorie ſich verhalten mag, ſo ſteht doch wenigſtens die eine Thatſache feſt, daß verdünnte Schwefelſäure, welche bei 140° kocht, eine große Menge Alkohol in Aether verändern kann. Dieſe Thatſache wird ohne Zweifel bei der Bereitung des Aethers im Großen vortheilhaft benützt werden, und wird endlich das von Boullay zuerſt abgeänderte Verfahren bei der Aetherfabrikation noch mehr vervollkommnen.

Aldehyd
(als Zuſatz.)

Döbereiner lehrte eine eigenthümliche ätherartige Flüſſigkeit kennen, die er Sauerſtoffäther nannte und zu deren Darſtellung er zweierlei Methoden angab. Es wurde dieſes Produkt erhalten, erſtlich durch Deſtillation des Alkohols mit Schwefelſäure und Manganüberoxyd, und zweitens durch Oxydation des Alkohols unter Mitwirkung von Platinſchwarz.

*) Berzelius nennt die Kraft, vermöge welcher manche Körper ſchon durch den bloßen Kontakt mit andern, ſowohl unorganiſchen als organiſchen Subſtanzen, dieſe theils zu Zerſetzungen, theils zu neuen Verbindungen beſtimmen, katalytiſche Kraft. Das Charàkteriſtiſche dieſer Kraft iſt, daß der Körper, in welchem ſie thätig iſt, alſo der katalytiſch wirkende Körper, nicht ſelbſt weder zerſetzt wird, noch Verbindnngen bei dieſer Art des chemiſchen Prozeſſes bildet, ſondern dabei ſtets im freien unverbundenen Zuſtande verbleibt. Katalyſe nennt ferner Berzelius die durch dieſe Kraft bewirkte Zerſetzung der Körper, gerade ſo wie man durch das Wort Analyſe die durch chemiſche Verwandtſchaft der Körper bewirkte Zerſetzung bezeichnet. Die katalytiſche Kraft iſt z. B. thätig bei der Unwandlung der Stärke in Gummi und Zucker durch Schwefelſäure; bei der Verwandlung des Alkohols in Eſſigſäure durch Platinſchwarz; bei der Zerſetzung des oxydirlen Waſſers durch den Kontakt mit Alkalien und andern Subſtanzen ꝛc. Ganz analog ſoll nun nach Mitſcherlich auch der Alkohol ſchon durch den bloßen Kontakt mit Schwefelſäure in Äther verwandelt werden, ohne daß die Schwefelſäure dabei mit in die Miſchung der neuen Produkte eingeht. (Annales de Chim. et Phys. LVI, 146.

Liebig fand dieſe Flüſſigkeit bei näherer Unterſuchung aus zwei verſchiedenen, ungleich flüchtigen Subſtanzen zuſammengeſetzt: die minder flüchtige nannte er Acetal (ſ. § 3241.) und die flüchtigere Aldehyd (zuſammengezogen aus Alcohol dehydrogenatus).

Eigenſchaften. Reiner Aldehyd iſt ein farbloſes, waſſerhelles, ſehr leichtflüſſiges Liquidum von 0,790 ſpez. Gewicht; er ſiedet bei 21,8° C. und beſitzt einen ganz eigenthümlichen ätherartigen, erſtickenden Geruch, und beim Einathmen ſeines Dampfes verliert man auf einige Augenblicke die Fähigkeit Luft zu ſchöpfen.

Mit Waſſer miſcht er ſich unter Erwärmung in jedem Verhältniß; verſetzt man dieſes wäßrige Gemiſch mit Chlorcalcium, ſo ſcheidet ſich der Aldehyd wieder vom Waſſer ab und ſchwimmt als klare Schicht auf demſelben. Gegen Alkohol und Aether verhält er ſich wie gegen Waſſer, und durch Schütteln mit Waſſer kann er aus der Auflöſung in Aether nicht getrennt werden. Mit Waſſer und Alkohol verbunden iſt er minder flüchtig. Die Auflöſungen des Aldehyds im Waſſer, Alkohol und Aether zeigen auf Pflanzenfarben gar keine Reaction.

Der Aldehyd iſt leicht entzündlich und brennt mit blaſſer leuchtender Flamme. In einem mit Luft gefüllten Gefäße aufbewahrt, abſorbirt er Sauerſtoffgas und verwandelt ſich allmählig in die ſtärkſte Eſſigſäure; ganz beſonders ſchnell geſchieht dieß bei Mitwirkung von Platinſchwarz.

Schwefel, Phosphor und Jod löſen ſich im Aldehyd auf, ohne merkbare Zeichen von Veränderung.

Chlor und Brom werden unter ſtarker Wärmeentbindung und Bildung von Chlor- und Bromwaſſerſtoffſäure aufgenommen, und es ſcheint, daß der Aldehyd dadurch in Chloral und Bromal verwandelt wird.

Verdünnte Salpeterſäure mit Aldehyd erwärmt, wird zerſetzt unter Entwicklung von ſalpetriger Säure und unter Bildung von Eſſigſäure.

Mit konzentrirter Schwefelſäure vermiſcht, wird er augenblicklich dunkelbraun, dann ſchwarz und dick.

Sehr charakteriſtiſch iſt ſein Verhalten gegen Kali und Silberoxyd. Erwärmt man wäßrigen Aldehyd mit Kali, ſo wird die Flüſſigkeit ſogleich gelblich trübe; nach einigen Augenblicken ſcheidet ſich auf ihrer Oberfläche eine rothbraune harzartige Subſtanz ab, welche ſich in lange Fäden ziehen läßt und von Liebig Aldehydharz genannt wird.

Mit Silberoxyd und Waſſer anfänglich ſchwach, nachher bis zum Kochen erhitzt, wird erſteres ſogleich reduzirt, und das Metall überzieht eine

Glasröhre, in der der Verſuch am beſten anzuſtellen iſt, mit einem ſpiegelglänzenden Ueberzug; dieß beweiſt, daß hierbei keine Gasentwicklung ſtatt findet, die man überdieß auch nicht bemerkt. Nach erfolgter Reduktion hat man in der Flüſſigkeit ein Silberſalz, das ſich ohne Zerſetzung unter Reduktion des aufgelöſten Silbers nicht abdampfen läßt. Wird dieſe Flüſſigkeit kalt mit ſo viel Barytwaſſer vermiſcht, daß alles Silber als Oxyd gefällt iſt, und wird nun das niedergefallene Silberoxyd in der nämlichen Flüſſigkeit, alſo mit dem neu entſtandenen Barytſalz aufs Neue erhitzt, ſo wird es ohne Gasentwicklung vollſtändig zu Metall reduzirt; vermiſcht man dieſe Flüſſigkeit nun mit ſalpeterſaurem Silberoxyd, ſo bildet ſich bald eine Menge blättriger glänzender Kryſtalle von eſſigſaurem Silberoxyd, und außer Eſſigſäure bemerkt man hierbei kein anderes Produkt. Durch Kochen des Barytſalzes mit Silberoxyd iſt demnach die mit Baryt verbundene Säure unter Aufnahme von Sauerſtoff in reine Eſſigſäure übergegangen.

Ganz gleiche Erſcheinungen beobachtet man, wenn man wäßrigen Aldehyd, dem man einige Tropfen Ammoniak zugeſetzt hat, mit ſalpeterſaurem Silberoxyd vermiſcht und erwärmt, und die hierbei ſtattfindende charakteriſtiſche Reduktion des Silberoxyds gibt das einfachſte und leichteſte Mittel an die Hand, um die Gegenwart, auch der kleinſten Mengen, von Aldehyd in Flüſſigkeiten nachzuweiſen. Auf dieſem Wege kann man ſich augenblicklich von dem Vorhandenſeyn des Aldehyds in dem Salpeteräther oder ſchweren Salzäther überzeugen.

Die Analyſe wurde auf gewöhnliche Weiſe gemacht und es ergab ſich daraus, daß der Aldehyd beſteht aus

8 At. Kohlenſtoff	305,748	oder	55,024
8 At. Waſſerſtoff	49,918		8,983
2 At. Sauerſtoff	200,000		35,993
1 At. Aldehyd .	555,666		100,000

Das ſpez. Gewicht des Aldehyddampfes iſt 1,532. Der Aldehyd geht Verbindungen mit andern Körpern ein, von denen das Aldehydammoniak die Bemerkenswertheſte iſt, weil man aus dieſer Verbindung den Aldehyd am leichteſten und reinſten darſtellen kann.

Bereitung. Man gewinnt den Aldehyd aus ſeiner Ammoniakverbindung durch Deſtillation mit verdünnten Säuren. Die Darſtellung dieſer Verbindung muß alſo der des Aldehyds vorausgehen.

Der Aldehyd entſteht nach **Liebig** auf mannigfaltige Weiſe aus Aether und Alkohol.

Treibt man Dämpfe von waſſer- und alkoholfreiem Aether durch eine weite, mit groben Glasſtücken angefüllte glühende Glasröhre, ſo

zerfallen ſie gänzlich in Aldehyd, in ein brennbares Gas und in Waſſer; dabei bemerkt man einen kaum wägbaren Abſatz von Kohle.

Leitet man dieſe Zerſetzungsprodukte durch ein paſſendes Gefäß, was halb mit Aether angefüllt und wohl abgekühlt iſt, ſo bleibt der Aldehyd im Aether aufgelöſt. Wenn man nun von Zeit zu Zeit, ohne den Gang der Operation zu unterbrechen, den vorgeſchlagenen Aether mit Ammoniakgas ſättigt, das man, um es von allem Waſſer zu befreien, durch eine mit gebranntem Kalk und geſchmolzenem Kalihydrat angefüllte Röhre vorher leitet, ſo ſieht man bald die Wände und den Boden des Gefäßes mit durchſichtigen und glänzenden Kryſtallen von Aldehydammoniak ſich bedecken. Dieſe Kryſtalle hat man ganz rein, wenn man ſie durch Preſſen zwiſchen Papier von etwas anhängendem Waſſer befreit und an der Luft trocknen läßt.

Am leichteſten und in beliebiger Menge kann man jedoch das Aldehydammoniak durch Deſtillation des verdünnten Alkohols mit Schwefelſäure und Manganüberoxyd oder ſchwefelſaurer Chromſäure darſtellen. Man miſcht 4 Th. Weingeiſt von 80 Proz., 6 Th. Manganhyperoxyd, 6 Th. Schwefelſäure und 4 Th. Waſſer und deſtillirt das Gemiſch. Bei gelinder Erwärmung geht unter ſchwachem Schäumen Aldehyd nebſt Weingeiſt und einigen andern Produkten über; zugleich entwickelt ſich auch etwas Kohlenſäure. Da der Aldehyd äußerſt flüchtig iſt, ſo muß man das Deſtillat ſehr ſorgfältig abkühlen, wenn man nicht großen Verluſt erleiden will. Die Deſtillation wird unterbrochen, ſobald das Uebergehende anfängt ſauer zu reagiren; dieß findet ſtatt, wenn ungefähr 6 Theile übergegangen ſind.

Das Deſtillat bringt man mit ſeinem gleichen Gewichte Chlorcalcium in eine Retorte und deſtillirt im Waſſerbade 3 Th. davon ab. Die übergegangene Flüſſigkeit wird über ihr gleiches Gewicht Chlorcalcium zum zweitenmal rektifizirt, ſo daß man zuletzt 1 $^1/_2$ Theile vom Waſſer gänzlich, und vom Weingeiſt und einigen Aetherarten zum Theil befreiten Aldehyd erhalten hat.

Das Produkt dieſer Operation wird nun mit Ammoniak geſättigt, was am leichteſten geht, wenn man es zuvor mit ſeinem doppelten Volum Aether miſcht und dann in das Gemiſch Ammoniakgas hinein leitet. Da der Aldehyd das Ammoniak ſehr ſchnell abſorbirt, ſo muß man eine Sicherheitsflaſche anbringen, damit der Aldehyd nicht in den Ammoniakapparat zurückſteigen kann; auch muß man das Gefäß, in welchem die Miſchung vor ſich geht, mit kaltem Waſſer umgeben, weil bei der Abſorption des Gaſes ſtarke Erwärmung ſtatt findet.

In dem Maaße als nun die Flüſſigkeit Ammoniak aufnimmt, wird ſie trübe und ſetzt viel durchſichtige farbloſe Kryſtalle ab, dieſe ſind Aldehydammoniak, das man 2—3 Mal mit reinem Aether abwaſchen muß, um es vollkommen rein zu erhalten.

Man kann den Aldehyd ferner erhalten, wenn man verdünnten Alkohol unter beſtändiger Abkühlung mit Chlorgas ſättigt; dabei tritt aber der Uebelſtand ein, daß man viel Salzſäure als Nebenprodukt erhält, deren Wegſchaffung läſtig iſt.

In dem gewöhnlichen ſogenannten ſchweren Salzäther iſt eine reichliche Menge Aldehyd enthalten.

Deſtillirt man 3 Th. Weingeiſt von 80 Proz. mit 2 Th. Salpeterſäure von 1,25 ſp. G. und rektifizirt das Produkt im Waſſerbade, ſo erhält man viel Salpeteräther, der mit Ammoniakgas geſättigt, ſich in zwei Schichten trennt, von denen die untere eine konzentrirte Löſung von Aldehydammoniak im Waſſer iſt.

Aldehyd wird ferner in beträchtlicher Menge bei der Einwirkung von Platinſchwarz auf Alkoholdämpfe gebildet. Wenn man die hierbei gebildete Eſſigſäure, Acetal und Aldehyd enthaltende Flüſſigkeit durch Behandlung mit kohlenſaurem Kalk und Rektifikation von der Säure befreit, und die rektifizirte Flüſſigkeit mit Chlorcalcium ſättigt, ſo ſcheidet ſich das aldehydhaltige Acetal in Form einer obenauf ſchwimmenden ätherartigen Flüſſigkeit ab. Dieſe Flüſſigkeit gibt nun, mit Ammoniak geſättigt, ſehr ſchöne wohlausgebildete Kryſtalle von Aldehydammoniak. Dieſes iſt zuſammengeſetzt aus:

1 At. Aldehyd	555,666	oder 72,15
2 At. Ammoniak	214,474	27,85
	770,140	100,00

Der Aldehyd verbindet ſich auch mit Sauerſtoff und dieſe Verbindung iſt die bereits länger bekannte Lampenſäure Davy's, welche Faraday und Daniell näher unterſuchten.

Die Darſtellung des Aldehyds aus der Ammoniakverbindung iſt ſehr leicht. Man löſt 2 Th. Aldehydammoniak in ſeinem gleichen Gewicht Waſſer, bringt dieſe Auflöſung in eine Retorte und vermiſcht ſie mit 3 Th. Schwefelſäure, die zuvor mit 4 Th. Waſſer verdünnt worden.

Bei gelinder Erwärmung im Waſſerbade entwickelt ſich der Aldehyd unter lebhaftem Aufbrauſen; man unterbricht die Deſtillation, wenn das Waſſer im Waſſerbade anfängt zu ſieden.

Das Produkt der Deſtillation iſt waſſerhaltiger Aldehyd, den man nun mit ſeinem gleichen Volum Chlorcalcium in groben Stücken in

eine trockne Retorte bringt und rektifizirt. Der Aldehyd muß mit Chlorcalcium vorſichtig zuſammengebracht und wohl abgekühlt werden, weil ſonſt durch die dabei freiwerdende Wärme der Aldehyd leicht ins Kochen geräth und dann ſich zum Theil verflüchtigen kann. Durch wiederholte Rektifizirung des Uebergegangenen über Chlorcalcium im Waſſerbad erhält man völlig reinen Aldehyd, der bereits vollſtändig übergegangen iſt, ſobald die Temperatur des Waſſers im Waſſerbade auf 30° geſtiegen iſt.

Stellt man allgemeine Betrachtungen über die Entſtehung des Aldehyds und der Eſſigſäure an, ſo bieten ſich folgende intereſſante Bemerkungen dar.

Der Aldehyd entſteht aus dem Alkohol durch Verluſt von 4 Atomen Waſſerſtoff.

Betrachtet man den Alkohol als das Hydrat des Aethers, ſo laſſen ſich nach Liebig folgende Verbindungen entwickeln.

$C^8 H^6$ — unbekannter Kohlenwaſſerſtoff

$C^8 H^6 O + H^2 O$ — Aldehyd ($C^8 H^8 O^2$)

$C^8 H^6 O^2 + H^2 O$ — Aldehydſäure ($C^8 H\ O^3$)

$C^8 H^6 O^3 + H^2 O$ — Eſſigſäurehydrat ($C^8 H^8 O^4$)

Es fragt ſich, ob bei der Eſſigbildung die Entſtehung des Aldehyds der der Eſſigſäure vorangeht? Obſchon der Aldehyd ſehr flüchtig iſt und dieſe Eigenſchaft der erwähnten Anſicht zu widerſprechen ſcheint, ſo kann man ſich doch den Prozeß nicht leicht anders denken. Eine Miſchung von 1 Aldehyd mit 3 Waſſer ſiedet erſt bei 37°, und ſchon bei 30 — 35° geht die Eſſigbildung bekanntlich am raſcheſten vor ſich. Liebig glaubt, daß in manchen Fällen bloß Aldehyd und keine Eſſigſäure gebildet wird, weil man bei der Anlage von neuen Eſſigfabriken ſich ſtets in Beziehung auf das zu erhaltende Produkt in Ungewißheit befindet. Man hört nämlich ſehr häufig von Eſſigfabrikanten die Klage, daß in manchen Eſſigfäſſern, bei Beobachtung aller bekannten Bedingungen, der Alkohol auf eine unbegreifliche Art verſchwindet, ohne nur entfernt das Aequivalent Eſſigſäure zu geben. (Poggendorff Annalen XXXVI, 275.)

A. u. E.

Verbindungen der Säuren mit Doppeltkohlenwaſſerſtoff.

3203. Wenn wir, wie bisher ſchon geſchehen, den Doppeltkohlenwaſſerſtoff als Baſis des Alkohols oder Aethers be-

trachten, ſo werden wir veranlaßt, ihn uns auf gleiche Weiſe in den Verbindungen zu denken, welche er mit den Säuren bildet. Ueberhaupt geht dieſes Gas Verbindungen ein, welche denen des Ammoniaks ganz ähnlich ſind, indem jedes Ammoniakvolum durch ein gleiches Volum Doppeltkohlenwaſſerſtoff erſetzt wird.

Die bekannten Verbindungen des Doppeltkohlenwaſſerſtoffs können in drei oder vier verſchiedene Abtheilungen gebracht werden.

1.) Die Aether oder neutralen Verbindungen, welche aus der Vereinigung des Doppeltkohlenwaſſerſtoffs mit den Waſſerſtoffſäuren hervorgehen; dieſe ſind ſämmtlich waſſerfrei.

2.) Die Aether oder neutralen Verbindungen, welche aus der Vereinigung dieſes Gaſes mit den Sauerſtoffſäuren gebildet werden; ſie enthalten alle zwei Atome Waſſer.

3.) Die ſauren Verbindungen, welche durch verſchiedene Sauerſtoffſäuren gebildet werden. Es ſind ſaure Salze des Doppeltkohlenwaſſerſtoffs, welche Waſſer enthalten.

4.) Die ſauren Verbindungen, welche durch die Einwirkung der waſſerfreien Säuren auf den Alkohol oder Aether erzeugt werden. Es iſt möglich, daß in dieſen letztern der Doppeltkohlenwaſſerſtoff eine Veränderung erlitten hat, ſo wie dieß bei der Säure und den erzeugten Produkten der Fall iſt, welche der Klaſſe der Amide angehören.

3204. Neutrale Verbindungen. Die neutralen Verbindungen ſind im Allgemeinen liquid, mehr oder minder flüchtig, wenig oder nicht löslich im Waſſer und ſehr beſtändig. Die in ihnen enthaltenen Säuren ſind dergeſtalt masquirt, daß man die Verbindungen zerſtören muß, um deren Eigenſchaften wieder zu erkennen, wodurch allerdings die Aether ſich weſentlich von der Klaſſe der Salze unterſcheiden, in welche wir ſie geſtellt haben. Man hat uns dieſen Einwurf oft gemacht, den wir übrigens zuerſt ſelbſt andeuteten, ohne uns jedoch durch denſelben irre machen zu laſſen. Der Doppeltkohlenwaſſerſtoff iſt allerdings nicht alkaliſch und bildet Salze, welche ſich den Berthollet'ſchen Geſetzen nicht unterordnen laſſen. Die chlorwaſſerſtoffſaure Verbindung wird nicht durch die Siberſalze gefällt; das oxalſaure Salz reagirt nicht

auf die Kalkſalze, und die ſchwefelſaure Verbindung reagirt nicht auf die Barytſalze.

Wir haben bereits anderwärts bemerkt, daß die konzentrirte Salpeterſäure nicht auf das Zinn einwirkt; daß die verdünnte Schwefelſäure am kräftigſten iſt, und die Elektrizität am beſten leitet. Es iſt demnach begreiflich, warum Ampère die Unwirkſamkeit des Kohlenwaſſerſtoffs und ſeiner Salze, ſo wie ihren Widerſtand gegen chemiſche Reactionen dem ſchlechten elektriſchen Leitungsvermögen zuſchreibt, welches alle dieſe Körper mit einander gemein haben. Ohne bis auf die elektriſche Theorie der chemiſchen Erſcheinungen zurück zu gehen, welche noch beſtritten werden könnte, kann man wenigſtens doch nicht läugnen, daß jede chemiſche Reaction von einer elektriſchen Bewegung begleitet iſt. Iſt dieſe Bewegung raſch, ſo kann die chemiſche Wirkung ſogleich eintreten; findet aber die Elektrizität beim Durchgange Hinderniſſe, ſo kann die chemiſche Reaction ſehr langſam vor ſich gehen oder ſelbſt ganz unterbleiben. Die Aether würden dann dem letztern Falle angehören.

Wir haben bereits anderwärts gezeigt, daß die Salze des Doppeltkohlenwaſſerſtoffs auch als Salze anderer Art betrachtet werden können, wenn man die Exiſtenz eines zuſammengeſetzten Metalls annimmt, welches durch die Formel $C^8 H^{10}$ ausgedrückt wird. Der Aether würde dann ein Oxyd dieſes Metalls ſeyn und der Alkohol ein Hydrat dieſes Oxydes. Dieſes Metall würde ein Chlorid und andere ähnliche Verbindungen bilden; ſein Oxyd würde Salze bilden, wenn es ſich mit den Sauerſtoffſäuren vereinigt. Dieſe Theorie aber, welche bei den Ammoniakſalzen näher beleuchtet werden ſoll, hebt die Schwierigkeiten jedoch nicht, welche wir bereits erwähnt haben; ſie müßte gleichfalls die von Ampère vorgeſchlagene oder irgend eine ähnliche Erklärung zu Hilfe nehmen.

Prüft man die verſchiedenen Thatſachen näher, welche hierzu die betrachtenden Verbindungen darbieten, ſo ſieht man, daß der Doppeltkohlenwaſſerſtoff mit den Säuren Verbindungen bildet, welche durch Formeln ausgedrückt werden können, die denen der entſprechenden Ammoniakverbindungen ganz

analog ſind, woraus ſich zur Genüge ergiebt, daß beide Klaſſen von Körpern neben einander zu ſtellen ſind.

Allein in Folge einer beſonderen Eigenſchaft verbindet ſich der Doppeltkohlenwaſſerſtoff langſam und ſchwierig mit den Säuren; man muß ihm deshalb in dem kondenſirten Zuſtand, in welchem er ſich im Alkohol befindet, anwenden, um ihn mit den ſtärkſten Säuren zu verbinden. In dieſem Zuſtande widerſteht er der Einwirkung der ſchwachen Säuren.

Sind dieſe Verbindungen aber einmal gebildet, ſo widerſtehen ſie der Einwirkung der Reagentien, welche ſich der Säure oder der Baſis zu bemächtigen ſuchen. Die Zerſetzungen ſind ſehr langſam, unvollſtändig, erfordern die Mitwirkung der Wärme und in den meiſten Fällen eine ſehr lange Zeit.

Alle dieſe Erſcheinungen deuten auf eine Eigenſchaft des Doppeltkohlenwaſſerſtoffs oder anderer bekannter Kohlenwaſſerſtoffe hin, von der die Langſamkeit der Molekularbewegung in dieſen Körpern abhängt. Sey es nun, daß dieſe langſame Bewegung von der ſchlechten elektriſchen Leitungsfähigkeit, oder von der Geſtalt der Theilchen abhängig iſt, jedenfalls verdient ſie ein aufmerkſames Studium.

3205. Saure Verbindungen. Die ſauren Verbindungen, welche der Doppeltkohlenwaſſerſtoff liefert, ſind alle löslich, ſehr ſauer und fähig, ſich ſogleich mit den ſchwächſten Baſen zu verbinden. Sie leiten die Elektrizität, wenn ſie mit Waſſer verdünnt ſind.

Die Doppelſalze, welche ſie bilden, ſind in Abſicht auf ihre neue Baſis den Berthollet'ſchen Geſetzen unterworfen. Aber der in dieſen Säuren und in ihren auflöslichen Doppelſalzen enthaltene Doppeltkohlenwaſſerſtoff widerſteht wie gewöhnlich der Einwirkung derjenigen Körper, welche ihn austreiben könnten. Ihre chemiſche Reaction gibt ſich nur äußerſt langſam kund.

Dieſe ſauren Verbindungen bilden ſich nur durch die Einwirkung ſtarker Säuren auf den Alkohol und Aether. Faraday hat übrigens die Schwefelweinſäure dargeſtellt, indem er Schwefelſäure und Kohlenwaſſerſtoff auf einander einwirken ließ; allein in der letzten Zeit hat man dieſe Erzeugungsart in Zweifel ge-

zogen. Vielleicht muß man die Temperatur dabei etwas ſteigern.

Verbindung des Doppeltkohlenwaſſerſtoffs mit den Waſſerſtoffſäuren.

3206. Man kennt fünf dieſer Verbindungen, nämlich: den Chlorwaſſerſtoff-, den Bromwaſſerſtoff-, den Jodwaſſerſtoff-, den Cyanwaſſerſtoff- und den Doppelt-Schwefelwaſſerſtoff-Aether. Die vier erſten ſind Neutralſalze; der letzte iſt ein ſaures Salz, wenigſtens ſeiner Miſchung nach. Da er beſondere Eigenſchaften beſitzt, ſo werden wir in Folge dieſes Umſtandes, denſelben hier noch nicht näher betrachten.

Die neutralen Verbindungen ſind alle flüchtig und ſehr beſtändig. Sie enthalten ein Volum Säure und ein Volum Baſis, verdichtet zu einem Volum. In der Hitze werden ſie zerſetzt und die Säure von der Baſis abgeſchieden, wobei zuweilen eigenthümliche Produkte entſtehen, welche noch nicht näher unterſucht worden ſind.

Sie widerſtehen in der Kälte der Einwirkung der ſtärkſten Säuren; in der Wärme werden ſie durch die Schwefelſäure partiell zerſetzt. Konzentrirte Kalilöſung greift ſie nur langſam an. Die waſſerfreien Baſen und das Ammoniak wirken gar nicht auf ſie ein.

Man kann ſie unmittelbar erzeugen, wenn man die Säuren, die ſie enthalten, auf Alkohol einwirken läßt.

Chlorwaſſerſtoffäther.

Synon. Hydrochloräther, leichter Salzäther, leichte Salznaphtha, verſüßter Salzgeiſt. Lat. Aether muriaticus, Aether hydrochloricus, Naphtha salis, Spiritus salis dulcis. Franz. Éther hydrochlorique, Éther muriatique, Esprit de sel vineux, Esprit de sel dulcifié, Ether marin.

Pott, Dissertations chimiques II, 249. — Rouelle, Journ. des Sçavons 1759. 405. — Courtanvaux ebendaſ. 549. — J. Fr. Gmelin, Crell chem. J. IV, 11. — Klaproth, Crell Ann. 1796, I, 99 Weſtrumb, deſſen kleine phyſ. chem. Abhandlungen I, 2, 1. — Scheele, opusc. II, 134. — Baſſe, Crell Ann. 1801, I, 361. —

Gehlen, neues allg. Journ. d. Chem. II, 206. — Pfaff, Gehlen Journ. f. Ch. u. Ph. V, 333. — Thenard, ebendaſ. IV, 24. — Boullay, Ann. de Chim. LXIII, 90. — Robiquet und Collin, Ann. de Ch. et Ph. I, 348.

3207. Mit dem Namen verſüßter Salzgeiſt ꝛc., bezeichnete man ehedem das Produkt, welches man erhält, wenn man Alkohol entweder mit liquider oder gasförmiger Chlorwaſſerſtoffſäure, oder mit einem Chlormetall deſtillirt. Auch hieß man früher das einfache Gemenge von Alkohol und konzentrirter Salzſäure ſo. Da die Alchemiſten in dieſem, unter gewiſſen Umſtänden bereiteten Produkte die Eigenſchaft zu erkennen glaubten, mittelſt deſſelben das Chlorgold von andern Chlormetallen ſcheiden zu können, ſo hielten ſie ſeine Bereitung für äußerſt wichtig. Man findet auch in ihren Werken viele Methoden zur Bereitung des verſüßten Salzgeiſtes, und dieſe Bereitungsarten können alle mit mehr oder weniger Erfolg zur Darſtellung des Chlorwaſſerſtoffäthers gebraucht werden, obgleich man dieſen Aether in ſeinem reinen Zuſtande erſt ſeit wenigen Jahren kennt.

Paracelſus erhielt, indem er ein Gemenge von gleichen Theilen Salzſäure und Weingeiſt deſtillirte und fünfmal cohobirte, eine Flüſſigkeit, welche zur Bereitung ſeiner Goldtinctur (aurum potabile) ſich eignete. Baſilius Valentinus in ſeinem Currus triumphalis antimonii oder Triumphwagen des Antimons ſchreibt vor: gleiche Theile Aetzſublimat und Antimon zu deſtilliren. Indem er dann das erhaltene Antimonchlorid mit Weingeiſt rektifizirte, erhielt er eine Flüſſigkeit, welche er als Arzneimittel anwandte, und die ſeiner Meinung nach eine beſondere Wirkſamkeit beſaß.

Man bereitete den weinigen Salzgeiſt auch, indem man gasförmige Salzſäure in Alkohol leitet, oder indem man ein Gemenge von Kochſalz, Schwefelſäure und Alkohol deſtillirt; oder endlich, indem man in einer tubulirten Retorte ein Gemenge von Weingeiſt, Schwefelſäure und Salmiak ganz gelinde erhitzt.

Dieſe verſchiedenen Verfahrungsarten liefern alle Chlorwaſſerſtoffäther, und doch kann man den ältern Chemikern die Ehre ſeiner Entdeckung nicht zuſchreiben, denn zu Maquer's

Zeiten zweifelte man noch an ſeiner Exiſtenz. Wenn gleich alſo viele Chemiker, unter welchen wir Baumé den Marquis von Courtanvaux, Scheele, Baſſe, Rouelle und andere aus jener Zeit nennen, vom Salzäther ſprechen und Bereitungsarten deſſelben angeben, ſo zeigt ſich doch bei näherer Prüfung ihrer Schriften, daß ſie alle Gemenge von Alkohol und Salzäther in verſchiedenen Verhältniſſen erhalten hatten.

Gehlen iſt eigentlich der erſte, dem es 1804 gelang, dieſen Körper rein zu erhalten, und der ſeine außerordentliche Flüchtigkeit bemerklich machte und ſeine wahren Eigenſchaften genau beſchrieb.

Im Jahr 1807 bereitete auch Thenard, der gar keine Kenntniß von den Reſultaten Gehlens hatte, den Chlorwaſſerſtoffäther im vollkommen reinen Zuſtand, unterſuchte ihn ſowohl liquid als gasförmig näher, und machte eine vollſtändige Arbeit darüber bekannt. Er gibt folgendes Verfahren zur Bereitung des Chlorwaſſerſtoffäthers an.

Man bringt in eine Retorte gleiche Volume Chlorwaſſerſtoffſäure und konzentrirteſten Alkohol, ſetzt dann dieſelbe auf einen Ofen und bringt ſie mittelſt einer rechtwinkelig gebogenen Röhre in Verbindung mit einer dreifach tubulirten Flaſche, die halb voll mit Waſſer von 25 bis 30° gefüllt iſt. Außer der Röhre, welche von der Retorte ausgeht, iſt die Flaſche mit einer Sicherheitsröhre und noch einer andern Röhre verſehen, welche in ein langes Zylinderglas hineinreicht, das mit einer kaltmachenden Miſchung umgeben iſt. Iſt der Apparat alſo vorgerichtet, ſo erwärmt man die Retorte nach und nach; die Gaſe gehen in die tubulirte Flaſche, wo ſie von Salzſäure und Alkohol gereinigt werden, die beide im Waſſer aufgelöſt bleiben; der Aether verdichtet ſich dann in dem erkälteten Zylinderglaſe. 500 Grammen des Gemiſches können leicht 35 bis 40 Grm. Aether liefern.

Will man den Chlorwaſſerſtoffäther nicht liquid, ſondern gasförmig erhalten, ſo wendet man denſelben Apparat an, nimmt aber ſtatt der geraden Röhre, welche in das Zylinderglas hineinreicht, eine gekrümmte, zum Auffangen des Gaſes beſtimmte Röhre, und Glocken oder umgeſtürzte, mit Waſ-

ſer von 20° C. gefüllte Flaſchen. Der Aether, der bei dieſer Temperatur gasförmig iſt, geht dann in dieſe Gefäße über.

Das Verfahren von Boullay liefert gleichfalls viel Aether; es beſteht darin, daß man Alkohol, den man zuvor mit ſalzſaurem Gas geſättigt hat, bei gelinder Wärme deſtillirt. Kaum hat man einige Kohlen unter die Retorte gelegt, ſo fängt die Flüſſigkeit an zu ſieden; man ſieht an verſchiedenen Punkten eine Menge Blaſen aufſteigen, welche man mittelſt einer Röhre in eine mit Waſſer gefüllte Flaſche, dann in eine abgekühlte Röhre leitet; dieſe verdichten ſich nun in Form eines äußerſt flüſſigen Liquidums.

Man kann auch die Methode von Baſſe anwenden, welcher ein Gemenge von Kochſalz, Schwefelſäure und konzentrirtem Alkohol deſtillirte und ſchon vor Gehlen ein ziemlich bedeutendes Quantum eines ſehr flüchtigen ätherartigen Fluidums erhielt, welches er für Schwefeläther hielt.

3208. Iſt der Chlorwaſſerſtoffäther nach einer der hier beſchriebenen Methoden bereitet und ganz rein, ſo beſitzt er folgende Eigenſchaften. Im liquiden Zuſtand iſt er vollkommen farblos, reagirt nicht auf Lakmus oder Veilchenſyrup, hat einen ſtarken Geruch und eigenthümlich ſüßlichen Geſchmack. Auf die Hand gegoſſen, fängt er ſogleich an zu kochen und erzeugt eine beträchtliche Kälte. Er kocht bei 11° und iſt daher in höherer Temperatur gasförmig.

Seine Dichtigkeit iſt nach Thenard bei 5° gleich 0,874. Er erſtarrt bei 29° unter Null noch nicht. Sein Dampf iſt farblos und reagirt weder auf Lakmus noch auf ſalpeterſaures Silber. Das ſpezifiſche Gewicht deſſelben iſt 2,219. Das Waſſer abſorbirt davon ein dem ſeinigen gleiches Volum. Entzündet man ihn, ſo brennt er mit einer an den Rändern grünen Flamme und erzeugt viel Salzſäure. Gießt man Waſſer in ein Zylinderglas, in welchem man Chlorwaſſerſtoffäther verbrannt hat, ſo röthet dieſes das Lakmuspapier ſtark und gibt mit Silbernitrat einen ſtarken Niederſchlag. Mit dem drei oder vierfachen Volum Sauerſtoffgas gemengt, detonirt der gasförmige Aether, wenn man einen elektriſchen Funken durchſchlagen läßt, gewaltſam und liefert ſein doppeltes Volum

Kohlenſäure. Bei der Analyſe mit Kupferoxyd habe ich gefunden, daß er 37 bis 38 Proz. Kohlenſtoff enthält.

Der Chlorwaſſerſtoffäther iſt übrigens ſehr beſtändig. Das Waſſer zerſetzt ihn erſt nach langer Zeit; das Aetzkali in Stücken verändert ihn nicht, aber Kaliſolution zerſetzt ihn nach und nach, aber nur äußerſt langſam. Er iſt zuſammengeſetzt aus:

8 At. Kohlenſtoff	306,10	oder	37,73
10 At. Waſſerſtoff	62,50		7,70
2 At. Chlor	442,65		54,57
1 At. Chlorwaſſerſtoffäther	811,25		100,00
1 At. Doppeltkohlenwaſſerſtoff	356,10		43,89
1 At. Salzſäure	455,15		56,11
1 At. Chlorwaſſerſtoffäther	811,25		100,00

Nämlich ein Volum Doppeltkohlenwaſſerſtoff und ein Volum Salzſäure verdichtet zu einem Volum.

Läßt man ihn durch eine bis zum Rothglühen erhitzte Porzellanröhre gehen, ſo zerſetzt er ſich in Salzſäure und Doppeltkohlenwaſſerſtoff. Zugleich ſetzt ſich eine gewiſſe Menge Kohle ab und folglich entbindet ſich auch eine entſprechende Menge Waſſerſtoff, was von der Zerſetzung herrührt, welche der Doppelkohlenwaſſerſtoff ſelbſt in der Hitze erleidet. Es ſcheint, daß bei mäßiger Temperatur ſich wirklich nur Salzſäure und Doppeltkohlenwaſſerſtoff erzeugt, ohne daß Kohle ſich abſetzt.

Bromwaſſerſtoffäther.

Synon. Hydrobromäther. Hydrobromnaphtha. Lat. Aether hydrobromicus. Franz. Éther hydrobromique.

Serullas, Ann. de Ch. et Ph. XXXIV, 99. Löwig, Ann. der Pharm. III, 288.

3209. Um dieſen Aether zu bereiten, bringt man in eine tubulirte Retorte 40 Th. konzentrirten Alkohol von 38° und einen Theil Phosphor, und gießt dann durch den Tubulus 7 bis 8 Th. Brom. So oft das Brom mit dem unten im Alkohol liegenden Phosphor in Berührung kommt, ſo verbinden ſich beide raſch unter Entbindung von Wärme. Das Phosphorbromid zerſetzt dann das Waſſer und den Alkohol und

liefert Bromwaſſerſtoffſäure und phosphorige Säure. Man deſtillirt bei gelinder Wärme und leitet das Produkt in einen kleinen wohl erkälteten Ballon. Da die deſtillirte Flüſſigkeit mit Waſſer verdünnt iſt, ſo ſcheidet ſich der Bromwaſſerſtoffäther davon und fällt zu Boden. Wenn die Flüſſigkeit ſauer iſt, ſo fügt man zu dem Waſchwaſſer noch etwas Aetzkali.

Der Bromwaſſerſtoffäther iſt farblos und durchſichtig, ſchwerer als Waſſer, riecht ſehr ſtark nach Aether und ſchmeckt eigenthümlich pikant. Er iſt ſehr flüchtig und im Alkohol ſehr auflöslich, aus welchem er aber durch Waſſer gefällt wird. Er verändert die Farbe nicht, wie der Jodwaſſerſtoffäther, wenn man ihn unter Waſſer aufbewahrt. Noch iſt er nicht analyſirt worden, allein der Analogie nach darf man ſeine Zuſammenſetzung folgendermaſſen annehmen:

8 At. Kohlenſtoff	306,1	oder	22,72
10 At. Waſſerſtoff	62,5		4,64
2 At. Brom	978,3		72,64
1 At. Bromwaſſerſtoffäther	1346,9		100,00
1 At. Doppeltkohlenwaſſerſtoff	356,1		26,48
1 At. Bromwaſſerſtoffſäure	990,8		73,52
1 At. Bromwaſſerſtoffäther	1346,9		100,00

Jodwaſſerſtoffäther.

Synon. Hydriodäther. Jodwaſſerſtoffnaphtha. Lat. Aether hydriodicus. Franz. Éther hydriodique.

Gay-Luſſac, Ann. de Ch. et Ph. IX, 89. Serullas, ebendaſ. XXV, 323 und Fechner Rep. f. d. org. Ch. I, 359.

3210. Dieſer Aether iſt von Gay-Luſſac entdeckt worden. Man erhält ihn, wenn man ein Gemenge von Alkohol und flüſſiger Jodwaſſerſtoffſäure von 1,7 ſpez. Gew. deſtillirt. Bringt man in eine Retorte 2½ Theile Jodphosphor, gießt dann einen Theil Alkohol von 0,845 darauf und deſtillirt das Gemenge bei gelinder Hitze, ſo bildet ſich dieſer Aether gleichfalls. Man kann dem Gemenge etwas Jod zugeben, wenn der Phosphor noch nicht ganz damit geſättigt ſeyn ſollte. Gießt man ein neues Quantum Alkohol auf den Rückſtand, der in der Retorte bleibt, ſo erhält man durch wiederholte Deſtillation eine neue Menge Aether. Serullas miſchte 4 Theile

Jod mit 10 Th. Alkohol von 0,833, gibt dann nach und nach $2\frac{1}{2}$ Th. Phosphor hinzu und unterwirft das Ganze der Deſtillation. Wenn der größere Theil des Alkohols übergegangen iſt, gießt man noch ungefähr 3 Theile Alkohol in die Retorte und deſtillirt bis zur Trockne. Man miſcht nun das Deſtillat mit Waſſer, um den Aether vom Alkohol zu ſondern, und rektifizirt dann den Aether, indem man ihn über Chlorcalcium deſtillirt.

Der Jodwaſſerſtoffäther iſt farblos und riecht durchdringend nach Aether. Bei 22,3° iſt ſeine Dichtigkeit 1,926, und bei 64,8° kocht er. Die Dichtigkeit ſeines Dampfes iſt nach Verſuchen 5,475 und berechnet 5,409. Er iſt nicht entzündlich, gibt aber purpurne Dämpfe, wenn man ihn tropfenweiſe auf glühende Kohle gießt.

Treibt man ſeinen Dampf durch eine Porzellanröhre, ſo ſetzt er Kohle ab und giebt eine ſchmierige jodhaltige Maſſe, die ſich in dem kalten Theil der Röhre und im Rezipienten kondenſirt. Dieſes Produkt ſchmilzt unter 100° und hat Aehnlichkeit mit dem weißen Wachſe. Es iſt nicht entzündlich, und löſt ſich weder im Waſſer noch in den Säuren oder den Alkalien auf. Es riecht nach Aether und auf glühende Kohlen geworfen, verbreitet es reichliche Joddämpfe und verflüchtigt ſich ſchwierig.

An der Luft wird der Jodwaſſerſtoffäther roth, färbt ſich aber nicht braun. Die Alkalien entfärben ihn ſogleich, und ſelbſt das Queckſilber entzieht ihm das freie Jod, wodurch er gefärbt iſt. Im Waſſer iſt er wenig löslich, im Alkohol aber löſt er ſich ſehr leicht auf. Das Kalium erhält ſich darin unverändert. Die Alkalien, die Salpeterſäure und das Chlor greifen ihn ſchwach an und zerſetzen ihn nur äußerſt langſam; dagegen zerſetzt ihn die konzentrirte Schwefelſäure ſehr raſch. Wahrſcheinlich iſt er auf folgende Weiſe zuſammengeſetzt.

8 At. Kohlenſtoff	306,10	oder	15,70
10 At. Waſſerſtoff	62,50		3,20
2 At. Jod	1579,50		81,10
1 At. Jodwaſſerſtoffäther	1948,10		100,00
1 At. Doppeltkohlenwaſſerſtoff	356,10		18,28
1 At. Jodwaſſerſtoffſäure	1592,00		81,72
1 At. Jodwaſſerſtoffäther	1948,10		100,00

Es wäre ſehr wünſchenswerth, daß dieſer Aether, ſo wie die eigenthümliche Subſtanz, welche ſich durch Zerſetzung deſſelben in der Rothglühhitze bildet, analyſirt würden.

Cyanwaſſerſtoffäther.

Syn. Hydrocyanäther. Lat. Aether hydrocyanicus. Franz. Éther hydrocyanique.

Pelouze, Journ. de Pharm. XX, 399 und Erdmann und Schw. Seidel Journ. f. prakt. Ch. II, 472,

3211. Man bereitet dieſen Aether, indem man ein Gemenge von gleichen Theilen Cyankalium und ſchwefelweinſauren Baryt miteinander erhitzt. Das deſtillirte Produkt wird dann mit etwas Waſſer gewaſchen, um den Alkohol und die Blauſäure wegzuſchaffen, welche er enthalten kann. Man ſchüttelt ihn hierauf mit gepulverten Chlorcalcium, welcher das Waſſer und den übrigen Alkohol wegnimmt. Er wird dann eine Zeitlang in einer Temperatur von 60 bis 70° erhalten und endlich über Chlorcalcium deſtillirt.

Bei dieſer Reaction wird das im ſchwefelweinſauren Baryt enthaltene Waſſer zerſetzt; deſſen Sauerſtoff geht an das Cyankalium und ſein Waſſerſtoff an das Cyan. Der Doppeltkohlenwaſſerſtoff des ſchwefelweinſauren Salzes verbindet ſich mit der erzeugten Blauſäure, um Cyanwaſſerſtoffäther zu bilden, der ſich entbindet. In der Retorte bleibt ſchwefelſaures Kali und ſchwefelſaurer Baryt.

Man kann ſich die Theorie dieſes Prozeſſes leicht durch folgende Gleichung erklären.

$$2\,SO^3,\ Ba\,O,\ C^8\,H^8,\ H^2\,O + K\,Az^2\,C^4 = KO,\ SO^3 + Ba\,O,\ SO^3 + C^{12}\,H^{10}\,Az^2$$

Der Cyanwaſſerſtoffäther iſt ein farbloſes Liquidum, von ſtarkem knoblauchartigen höchſtwidrigen Geruch. Seine Dichtigkeit iſt 0,70, und bei 82° kocht er. Im reinen Zuſtand trübt er das aufgelöſte Silbernitrat nicht; wäßriges Aetzkali zerſetzt ihn nur ſehr ſchwierig und wenn er ſehr konzentrirt genommen wird.

Er löſt ſich im Alkohol und Schwefeläther in allen Verhältniſſen auf. Das Waſſer löſt ebenfalls ein gewiſſes Quan-

tum davon auf, das man aber durch Chlorcalcium wieder daraus abſcheiden kann. Dieſer Aether iſt folgendermaſſen zuſammengeſetzt:

12 At. Kohlenſtoff	 459,12	oder	64,34
10 At. Waſſerſtoff	 62,50		8,95
2 At. Stickſtoff	 177,02		26,71
1 At. Cyanwaſſerſtoffäther	. . . 698,64		100,00
1 At. Doppeltkohlenwaſſerſtoff	. . 356,10		51,17
1 At. Cyanwaſſerſtoffſäure	 342,04		48,83
1 At. Cyanwaſſerſtoffäther	 698,14		100,00

Der Cyanwaſſerſtoffäther iſt giftig, aber die Wirkung, welche er auf den thieriſchen Körper ausübt, iſt viel ſchwächer als die der Cyanwaſſerſtoffſäure.

Doppeltſchwefelwaſſerſtoffſaurer Kohlenwaſſerſtoff.

Syn. Schwefelwaſſerſtoffweinäther. Mercaptan. Bihydrosulfate d'hydrogène carboné.

Zeiſe, Ann. de Ch. et Ph. XXXV, 87. Schweiger-Seidel. Journ. LXVIII, 146. u. Erdmann u. Schw. Seidels Journ. f. p. Ch. I, 257 u. Ann. d. Pharm. XI, 2. Liebig, ebendaſ. XI, 14.

3212. Erhitzt man in einem Deſtillirapparat ſchwefelweinſauren Baryt, Kalk oder Kali mit einer konzentrirten Auflöſung des Einfach-Schwefelbariums (Ba S), ſo deſtillirt Waſſer und zugleich eine ätherartige Flüſſigkeit über, während das ſchwefelweinſaure Salz in ſchwefelſaures Salz ſich verwandelt; es entbindet ſich während der Deſtillation faſt gar keine freie Schwefelwaſſerſtoffſäure, ferner enthalten weder der ätherartige Körper, noch das mit übergeführte Waſſer, (ſelbſt wenn man bis zur Trockne deſtillirt), nicht ſo große Mengen von Schwefelwaſſerſtoff, daß man deſſen Bildung mit Sicherheit als weſentlich anſehen könnte.

Beobachtet man das richtige Verhältniß von Sulphovinat und Sulphurid, ſo kann die Zerſetzung ſo vollkommen ſtatt finden, daß in der Retorte nur ſchwefelſaurer Baryt bleibt.

Liebig gibt zur Bereitung des Mercaptans folgendes Verfahren an. Man ſättigt eine Kaliauflöſung von 1,28 oder

1,3 ſp. G. mit Schwefelwaſſerſtoff, und miſcht hierauf die Flüſſigkeit mit einem gleichen Volum einer ebenſo ſpezifiſch ſchweren Auflöſung von ſchwefelweinſaurem Kalk. Das Gemenge wird hierauf im Marienbad erhitzt. Das Produkt verdichtet ſich in einer wohl erkälteten Vorlage. Es enthält Waſſer und Schwefelwaſſerſtoff. Man trennt es von dem Letzteren durch etwas Queckſilberoxyd oder Queckſilbermercaptid. Das Waſſer läßt ſich leicht durch Chlorcalcium wegſchaffen.

Das reine Produkt ſiedet bei 36° C. und nicht bei 62°. Das Queckſilbermercaptid löſt ſich in der 12 bis 15fachen Menge ſeines Gewichtes kochenden Alkohols auf, woraus es wieder in ſtarkglänzenden blättrigen Kryſtallen anſchießt, welche getrocknet dem polirten Silber gleichen.

Die ätherartige Flüſſigkeit, welche man nach Zeiſe's Verfahren erhält, ſchwimmt auf dem Waſſer. Dekantirt, dann mit reinem Waſſer geſchüttelt, um den adhärirenden Schwefelwaſſerſtoff wegzuſchaffen, und endlich vom Waſſer mittelſt geſchmolzenem Chlorcalcium gereinigt, zeigt es folgende Eigenſchaften. Es iſt ein farbloſes Liquidum von äußerſt durchdringendem Geruch, welcher zugleich an Aſſafoetida und Knoblauch erinnert, und von ſüßem Geſchmack. Es brennt leicht und gibt dann ſchweflichte Säure.

Wird dieſer Körper einer gelinden Deſtillation unterworfen, ſo zerfällt er in zwei Subſtanzen, welche nicht allein durch ihren verſchiedenen Grad der Flüchtigkeit, ſondern auch durch andere ausgezeichnete Eigenſchaften ſich von einander unterſcheiden. Der flüchtigere Beſtandtheil iſt noch wenig unterſucht worden und erhielt von Zeiſe den Namen Thialäther. Den andern Beſtandtheil den dieſer Chemiker Mercaptan nannte und dem ich, aus ſpäter hier unten anzuführenden Gründen, für Doppeltſchwefelwaſſerſtoffäther oder Bihydroſulphat des Kohlenwaſſerſtoffs halte, bildet einen Körper von äußerſt merkwürdigen Eigenſchaften und ganz eigenthümlicher Natur.

Man erhält dieſen Körper auch und zwar in noch größerer Menge, wenn man bei der oben beſchriebenen Operation ſtatt des Einfach-Schwefelbariums, das Doppelt-Schwefel-

barium (BaS^2) anwendet. Am leichteſten aber erhält man denſelben, wie ſich erwarten ließ, durch die Reaction des hydrothionſauren Schwefelbariums ($BaS + H^2S$). Es erzeugt ſich jedoch in dieſem Falle auch Thialäther oder wenigſtens ein dieſem ſehr ähnlicher Körper, obſchon vergleichungsweiſe in geringer Menge.

3213. Um den doppelthydrothionſauren Aether vollkommen rein zu erhalten, muß man ihn mittelſt Schwefelwaſſerſtoff aus dem Salze ausſcheiden, welches Zeiſe Queckſilbermercaptid nennt.

Der alſo bereitete doppelthydrothionſaure Kohlenwaſſerſtoff iſt eine klare Flüſſigkeit, welche nicht erſtarrt, ſelbſt nicht bei 22°; er iſt farblos und riecht wie andere Produkte dieſer Art nach Knoblauch und Aſſafoetida, aber ſo durchdringend, daß kein anderer Körper in dieſer Beziehung ihm gleich kommt. Sein Geſchmack iſt zugleich zuckerſüß und ätherartig.

Das ſpezifiſche Gewicht deſſelben iſt bei 15° — 0,842 und ſein Siedepunkt 62°. Im Waſſer iſt er wenig auflöslich, dagegen löſt er ſich in allen Verhältniſſen im Alkohol und im Schwefeläther auf. Auf Lackmus reagirt er nicht.

Sowohl die alkoholiſche als wäßrige Auflöſung deſſelben gibt mit eſſigſaurem Blei einen ſtarken zitronengelben Niederſchlag; dagegen wirkt jene nicht auf ſalpeterſaures Blei.

Bringt man dieſen neuen Körper in Berührung mit Queckſilberoxyd, ſo zeigt ſich eine lebhafte Reaction. Das Oxyd wird heftig angegriffen, es bildet ſich Waſſer und man erhält einen farbloſen, kryſtalliniſchen Körper von beſonderer Beſchaffenheit. Derſelbe Körper bildet ſich auch mit dem Queckſilberchlorid (Aetzſublimat), und es bildet ſich in dieſem Falle Salzſäure, die fortgeht. Das Goldchlorid wird ebenfalls in einen ähnlichen Körper umgewandelt.

Der farbloſe, kryſtalliniſche Körper, welcher aus der Einwirkung des Doppelt-Schwefelwaſſerſtoffäthers auf das Queckſilberoxyd entſteht, gibt, wenn er trocken mit Schwefelwaſſerſtoff zuſammen kommt, Zinnober und zugleich erzeugt ſich dabei wieder Doppelt-Schwefelwaſſerſtoffäther, ohne daß noch ein anderer Körper hierbei gebildet würde.

Zeiſe fand bei der Analyſe dieſen Körper zuſammengeſetzt aus:

2 At. Schwefel
8 At. Kohlenſtoff
12 At. Waſſerſtoff.

Demnach würde die allgemeine Formel für das Mercaptan ſeyn: $C^8 H^{12} S^2$.

Die Zuſammenſetzung dieſes Körpers kann rationell durch eine der folgendenden vier Formeln ausgedrückt werden:

$$H^2 + C^8 H^{10} S^2$$
$$H^2 + C^8 H^8 S + H^2 S$$
$$C^8 H^8 + {}^2H^2 S$$
$$C^8 H^{10} S + H^2 S$$

Die Elementarzuſammenſetzung dieſes Körpers entſpricht übrigens ganz der des Alkohols, wenn man ſich nämlich die zwei Atome Sauerſtoff des Alkohols durch zwei Schwefelatome erſetzt denkt.

Meiner Anſicht nach, muß man dieſen Körper, wenn man ſtreng rationell verfahren will, als einen wahren Aether betrachten und dafür die Formel $C^8 H^8 + 2 H^2 S$ annehmen. Demnach wäre derſelbe alſo in die Klaſſe der Aether zu ſtellen, die durch Waſſerſtoffſäuren gebildet werden, nur mit dem Unterſchied, daß er ſtatt eines Atoms, zwei Atome Säure enthält.

Zeiſe verwirft dieſe Hypotheſe, wegen der Einwirkung, die der Schwefelwaſſerſtoff auf das Queckſilbermercaptid ausübt, welche Reaction ſeiner Anſicht nach anzudeuten ſcheint, daß das Metall in dieſem Körper nicht unmittelbar mit dem Schwefel verbunden iſt. Ich geſtehe aber, daß ich hierin keine ſo große Schwierigkeit erblicken kann. Wir ſehen, daß die Queckſilberverbindung, welche aus $Hg S^2 C^8 H^{10}$ beſteht, ſich verwandeln kann in $Hg S + H^8 C^8, H^2 S$, wodurch eine Verbindung von Schwefelqueckſilber und Schwefelwaſſerſtoffäther ausgedrückt wird. Es iſt alſo begreiflich, daß der Schwefelwaſſerſtoff, indem er ſich mit dieſem Aether verbindet und ihn in Doppelt-Schwefelwaſſerſtoffäther verwandelt, ſo einen flüchtigen Körper bildet, welcher, indem er nicht mit

dem Schwefelqueckſilber verbunden bleiben kann, fortgeht und dieſes frei und rein zurückläßt.

3214. Betrachtet man dieſen Körper als ein Doppelthydroſulphat des Kohlenwaſſerſtoffs, ſo muß man die Metallverbindungen, welche er bildet, und die Zeiſe Mercaptide nennt, als Aether betrachten, in denen die Hälfte der Säure ſich durch ein Schwefelmetall erſetzt findet.

Das Queckſilbermercaptid ſchmilzt bei 86°. Die wieder erſtarrte Maſſe gleicht dem geſchmolzenen chlorſauren Kali. Es iſt gewöhnlich geruchlos, beim Reiben aber entwickelt es einen eigenthümlichen Geruch. Bei 125° C. fängt dieſer Körper an, ſich zu zerſetzen und gibt Queckſilber ab. Bei 175° iſt die Zerſetzung vollſtändig und liefert neben andern Produkten ein Oel, welches dem Thialäther gleicht. Das Queckſilbermercaptid iſt im Waſſer unlöslich und wenig löslich im Alkohol. Man kann es in einer konzentrirten Kaliauflöſung auflöſen, ohne daß es eine Veränderung erleidet. Mit Ausnahme der Salpeterſäure wirken die Säuren bei gewöhnlicher Temperatur faſt gar nicht darauf ein. Seine Formel iſt

$$HgS + C^8 H^8, H^2 S$$

Das Goldmercaptid iſt eine amorphe Maſſe, ohne Glanz und Farbe. Gegen Waſſer, Alkalien und Säuren verhält es ſich wie das Vorhergehende. Man kann es bis auf 220° erhitzen, ohne daß es eine ſichtbare Veränderung erleidet.

Behandelt man es in einem Deſtillirapparat, ſo gibt es einen öligen Körper und es bleibt in der Retorte reines Gold zurück. Es hat die Formel

$$Au^2 S + H^8 C^8, H^2 S$$

Das Platinmercaptid, der trocknen Deſtillation unterworfen, verwandelt ſich in Schwefelplatin. Die Zerſetzung geſchieht unter Lichtentwicklung; es hat die Formel

$$PtS + C^8 H^8, H^2 S$$

Die Kali- und Natron-Mercaptide zeigen ſtets eine alkaliſche Reaction. Im waſſerfreien Zuſtand können ſie bis 100° erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden; allein im Waſſer aufgelöſt, werden ſie durch Erhitzen ſehr leicht verändert.

Verbindungen der Sauerſtoffſäuren mit Doppeltkohlenwaſſerſtoff.

Dieſe Verbindungen ſind weit zahlreicher als diejenigen, welche aus der Vereinigung des Doppeltkohlenwaſſerſtoffs mit den Waſſerſtoffſäuren hervorgehen; auch bietet ihre Geſchichte größere Schwierigkeiten dar.

Mehrere derſelben ſind neutral, andere dagegen ſind ſauer und liefern ganz eigenthümliche ausgezeichnete Doppelſalze. Es exiſtiren endlich noch von einigen dieſer Subſtanzen iſomeriſche Modifikationen, wodurch die Zahl merkwürdiger und genau charakteriſirter Körper, welche dieſe Gruppe enthält, noch vermehrt wird.

3215. Säuren. Die ſauren Produkte erhält man durch einfaches Miſchen des Alkohols mit konzentrirten oder waſſerfreien Säuren. Mäßige Steigerung der Temperatur begünſtigt ihre Bildung. Der waſſerfreie Alkohol eignet ſich beſſer zu deren Bereitung als der käufliche Weingeiſt. Man kennt bis jetzt nur die Schwefelweinſäure und ihre beiden Iſomerien, die Phosphorweinſäure und Oxalweinſäure.

Es iſt nicht unwahrſcheinlich, daß die Gemiſche aus Alohol und verſchiedenen Säuren, denen die ältern Chemiker den Namen weinige Säuren gaben, wenigſtens einen Theil ihrer beſondern Eigenſchaften der Bildung dieſer Arten von Verbindungen verdanken. Sehr wünſchenswerth und nützlich würden Unterſuchungen ſeyn, welche die Entdeckung neuer Verbindungen zum Zweck hätten, die ich in den weinigen Säuren vermuthe.

Die bekannten ſauren Verbindungen ſättigen die Baſen, indem ſie Doppeltſalze bilden. Man nannte ſie Säuren, und betrachtete ſie auch als ſolche. Dieſer Umſtand iſt übrigens von keiner ſonderlichen Wichtigkeit, ſobald man nur einmal die Natur dieſer Körper kennt, welche im Allgemeinen ſaure Salze des Doppeltkohlenwaſſerſtoffs ſind.

Wir haben bereits anderwärts die in dieſer Beziehung aufgeworfene Frage näher beleuchtet, welche darin beſteht, zu wiſſen, ob man dieſe Verbindungen als Salze des Doppeltkohlenwaſſerſtoffs, als Aetherſalze oder gar als Alkohol-

ſalze betrachten ſoll. Ich huldige der erſten Anſicht; die Letzte iſt nicht haltbar.

Es iſt ſehr wahrſcheinlich, daß dieſe Körper im konzentrirteſten Zuſtand vier Volume Doppeltkohlenwaſſerſtoff und zwei Volume Waſſer enthalten; noch aber ſind ſie nicht analyſirt. In denjenigen Salzen, welche am wenigſten Waſſer enthalten, findet ſich das Waſſer wieder in dieſem Verhältniß mit dem Doppeltkohlenwaſſerſtoff verbunden. Dieſe Säuren ſind im Waſſer löslich, das ſie nach und nach oder auch unter Mitwirkung der Wärme mehr oder minder leicht zerſetzt. Es bemächtigt ſich der urſprünglichen Säure und erzeugt wieder Alkohol, indem es ſich mit dem Doppeltkohlenwaſſerſtoff verbindet.

Die hier in Betracht kommenden Säuren beſitzen mehrere Eigenſchaften, welche denen der organiſchen Säuren ähnlich ſind, und wahrſcheinlich wird man einſt mehrere der letztern von einander trennen müſſen, um ſie in dieſe Klaſſe zu ſtellen.

3216. Aether. Es iſt ſchwierig neutrale Salze zu bilden; und doch gibt es deren mehr als ſaure Salze. Im Allgemeinen enthalten ſie auf jedes Atom Säure, vier Volume Doppeltkohlenwaſſerſtoff und zwei Volume Waſſer.

Dieſe Neutralſalze, welche zuſammengeſetzte Aether heißen, ſind alle flüchtig, ohne ſich zu zerſetzen. Jedes Atom entſpricht vier Volumen Dampf, zuweilen aber auch zwei Volumen.

Gewöhnlich iſt die Säure, welche dieſe Aetherarten bildet, vollkommen masquirt, ſo daß die charakteriſtiſche Reaction ihrer gewöhnlichen Salze, in dieſen Verbindungen ſich nicht zeigt.

Sie ſind im Alkohol und Schwefeläther auflöslich und löſen ſich auch wechſelſeitig auf; dagegen aber ſind ſie im Waſſer wenig oder gar nicht auflöslich. Dieſe Flüſſigkeit zerſetzt ſie ſchwierig, allein doch faſt immer auf eine merkliche Weiſe. Sie bemächtigt ſich ihrer Säure und verbindet ſich mit ihrer Baſis, um wieder Alkohol zu erzeugen. Die Wärme begünſtigt dieſe Reaction.

Die Wirkung des Chlors, Broms und Jods auf dieſelben iſt noch nicht näher unterſucht worden; ebenſo die Wirkung der Säuren. Mit den Baſen dagegen ſind in dieſer Beziehung folgende Verſuche angeſtellt worden. Die waſſerfreien Baſen äußern im Allgemeinen keine Wirkung auf dieſelben; dagegen bemächtigen ſich die waſſerhaltigen und ſtarken Baſen, wie Kali oder Natron, der Säuren und machen den Doppeltkohlenwaſſerſtoff frei, welcher Waſſer aufnimmt und wieder Alkohol wird.

Das Ammoniak verhält ſich aber gegen dieſe Verbindungen auf ganz eigenthümliche Weiſe, wovon ſpäter bei Gelegenheit des Oxaläthers die Rede ſeyn wird.

Alle dieſe zuſammengeſetzten Aether äußern keine Wirkung auf das Chlorcalcium, wenigſtens wenn ſie nicht zu lange damit in Berührung gelaſſen werden. Es folgt daraus, daß man ihnen mit Hilfe dieſer Subſtanz das Waſſer oder den Alkohol entziehen kann, wenn ſie beide nicht chemiſch gebunden, ſondern bloß beigemengt enthalten.

Die neutralen ätherartigen Verbindungen, welche hier Gegenſtand der Betrachtung ſind, können auf verſchiedene Weiſe dargeſtellt werden, allein am beſten gelingt die Bereitung, wenn man abſoluten Alkohol mit Säuren im Momente ihres Freiwerdens in Berührung bringt, wie wenn ſie z. B. aus einem ihrer Salze ſich entbinden, das durch Schwefelſäure zerſetzt wird. Es eignet ſich daher ſtets ein Gemenge aus einem Salze, Alkohol und konzentrirter Schwefelſäure zur Bereitung derjenigen Aether, welche flüchtig ſind.

Wenn man einſt das neutrale Sulphat des Schwefelwaſſerſtoffs darſtellen kann, ſo wird man wahrſcheinlich mittelſt deſſelben viele andere Verbindungen dieſer Art erzeugen können, und beſonders vortheilhaft dürfte dieſes dann zur Bereitung der nicht flüchtigen Aether ſich erweiſen.

Wir wollen nun der Reihe nach die verſchiedenen neutralen und ſauren Verbindungen dieſer Ordnung betrachten.

Schwefelweinſäure.

Synon. Weinſchwefelſäure. Lat. Acidum oenothionicum. Franz. Acide sulfovinique. Sulfate acide oder Bisulfate d'hydrogène carboné. Sulfate acide d'éther.

Dabit, Ann. de Ch. XXXIV, 289 und XLIII, 101. — Sertürner, Gilb. Ann. LX, 53. LXIV, 67 und Kaſtners Archiv VII, 436. — Vogel, Gilb. Ann. LXIII, 81. — Gay-Luſſac, Ann. de Ch. et Ph. XIII, 76 und Gilb. Ann. LXX, 403. — Witting, Buchners Repert. f. d. Pharm. IX, 349. Dulk, Berl. Jahrb. f. d. Ph. 1820. 382. — Heeren, Poggend. Ann. VII, 193. — Hennel, Ann. de Ch. et Ph. XXXV, 154 u. XLII, 77 u. Poggend. Ann. XIV, 273. — Dumas und Boullay Ann. de Ch. et Ph. XXXVI, 294. und Poggend. XII, 93. — Serullas, Ann. de Ch. et Ph. XXXIX, 153 und XLII, 222. Poggend. Ann. XV, 20 u. Schweigg. J. LV, 160. — Wöhler und Liebig, Pogg. Ann. XXII, 486 und XXIV, 169. — Zeiſe, Erdm. und Schw.-Seidels J. f. p. Ch. I, 259. Magnus, Pogg. Ann. XXVII, 367. — Marchand, Pogg. Ann. XXXII, 454. — Liebig, Ann. d. Pharm. IX, 17. und Liebig u. Poggendorffs Handwörterbuch d. Chemie I, 128.

3217. Dieſe Säure iſt ein Biſulphat des Kohlenwaſſerſtoffs. Man ſcheidet ſie leicht aus dem ſchwefelweinſauren Baryt, indem man die Baſis dieſes Salzes mittelſt einer hinreichenden Menge verdünnter Schwefelſäure fället, oder indem man ſchwefelweinſaures Blei durch Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt. Die freigewordene Schwefelweinſäure bleibt dann im Waſſer aufgelöſt; man konzentrirt ſie unter der Luftpumpe, wobei man darauf achten muß, die Operation nur ſo weit zu treiben, bis Schwefelſäure zu erſcheinen anfängt, denn es würde ſich ſonſt die Schwefelweinſäure ſchnell zerſetzen.

Die alſo gewonnene Säure iſt farblos, ſehr ſauer, ſyrupartig und wiegt 1,319. Schon in gelinder Hitze zerſetzt ſie ſich. Fährt man mit der Konzentration unter der Luftpumpe zu lange fort, ſo wird ſie zerſtört und verwandelt ſich in ſchweflichte Säure, Schwefelſäure und ſchwefelſauren Kohlenwaſſerſtoff.

Sie löſt ſich im Waſſer und Alkohol in allen Verhältniſſen auf. Vom Aether wird ſie dagegen nicht aufgenommen.

Das Chlor ſcheint nicht auf ſie einzuwirken. Die Salpeterſäure verwandelt ſie ſchnell bei mäßiger Erwärmung in Schwefelſäure.

Die Schwefelweinſäure bildet nur auflösliche Salze und dieſe kryſtalliſiren im Allgemeinen ſehr leicht und ſchön.

Es bildet ſich dieſe Säure ſchon durch bloßes Mengen des Alkohols mit Schwefelſäure. Ebenſo enthält das Rabel'ſche Waſſer der Pharmazeuten viel Schwefelweinſäure. Alle Schwefelſäure wird jedoch nicht in Schwefelweinſäure verwandelt; ein Antheil bleibt ſtets frei, wie aus den oben erwähnten Verſuchen hervorgeht.

Verdünnt man die Schwefelweinſäure mit Waſſer und läßt dann das Gemiſch kochen, ſo bildet ſich viel freie Schwefelſäure und zugleich wird wieder Alkohol erzeugt.

Es iſt bereits oben bemerkt worden, daß wir die Entdeckung der ſchwefelweinſauren Salze und in Folge dieſer die der Schwefelweinſäure ſelbſt, Dabit verdanken, der durch ſeine Aethertheorie darauf geführt wurde, in den bei der Aetherbereitung bleibenden Rückſtänden eine minder ſauerſtoffhaltige Säure zu ſuchen, welche auflöslichere Salze als die Schwefelſäure bildet. Als er dieſe Rückſtände durch Kreide oder kohlenſauren Baryt behandelte, erhielt er wirklich neben unlöslichen ſchwefelſauren Salzen, zugleich noch lösliche Salze, die man ſpäter ſchwefelweinſaure Salze (Sulfovinates) nannte.

Später ging Sertürner noch weiter und beſchrieb drei verſchiedene Varietäten dieſer neuen Säure. Die Ergebniſſe ſeiner Unterſuchungen, welche die Chemiker unbeachtet ließen, wurden neuerdings durch Magnus vollkommen beſtätigt.

Die lange Zeit nicht näher beſtimmte Natur der Schwefelweinſäure, iſt jetzt ſo ziemlich erforſcht; wenn die Anſichten darüber voneinander noch abweichen, ſo beruht dieß allein nur auf der ſehr beſchränkten Deutung der nämlichen Formeln.

Nachdem Dabit zuerſt die Exiſtens der ſchwefelweinſauren Salze dargethan, und Sertürner drei verſchiedene Varietäten dieſer Salze nachgewieſen hatte, lieferte Hennell die wichtigſte Arbeit über dieſen Gegenſtand, indem er die erſte genaue Analyſe des ſchwefelweinſauren Kali's machte. Die ſpätern Analyſen haben das Reſultat ſeiner, über dieſes Salz angeſtellten Beobachtungen nur beſtätigt.

3218. Aus den Verſuchen von Magnus geht hervor, daß ſich die Schwefelweinſäure bei gewöhnlicher Temperatur nur dann erzeugen läßt, wenn man konzentrirte Schwefelſäure auf Alkohol einwirken läßt. Am meiſten aber erhält man, wenn man abſoluten Alkohol anwendet.

Der Aether bildet in der Kälte keine Schwefelweinſäure; die konzentrirte Schwefelſäure abſorbirt ihn zwar, entläßt ihn aber wieder unverändert, wenn man ſie mit Waſſer verdünnt. Erhitzt man dagegen das Gemenge, ſo bildet ſich viel Schwefelweinſäure, wie Magnus und Serullas gezeigt haben.

Während der Bildung der Schwefelweinſäure zerfällt die konzentrirte Schwefelſäure in zwei Antheile; der eine entzieht dem andern Waſſer, und dieſer vereinigt ſich allein mit dem Alkohol. Dieſe beiden Quantitäten ſind gleich, ſo daß die Reaction ſich durch eine der beiden folgenden Formeln ausdrücken läßt:

$$4\,SO^3, H^2O + C^8H^8, H^4O^2 = S^2O^6, H^8O^4 + S^2O^6, C^8H^8, H^4O^2$$
$$4\,SO^3, H^2O + C^8H^8, H^4O^2 = S^2O^6, H^6O^3 + S^2O^6, C^8H^8, H^6O^3$$

nämlich 4 Atome konzentrirte Schwefelſäure und 1 At. Alkohol bilden 2 Atome Schwefelſäure mit 2 Atomen oder $1\frac{1}{2}$ Atomen Waſſergehalt, und 1 Atom Schwefelweinſäure.

Es folgt daraus, daß ein Ueberſchuß von Alkohol bei dieſer Reaction ganz nutzlos iſt, und daß ein Bihydrat oder Sesquihydrat der Schwefelſäure bei gewöhnlicher Temperatur keine Schwefelweinſäure geben würde. Dieſe Reſultate finden auch wirklich, wenigſtens für die Schwefelſäure mit 2 Atomen Waſſergehalt ihre Beſtätigung. Es iſt kein poſitiver Grund vorhanden, die Schwefelweinſäure durch eine oder die andere der beiden oben angeführten Formeln auszudrücken; aber die Wirkung der waſſerfreien Schwefelſäure

auf den Alkohol und die Grenze, bei welcher ſie aufhört, veranlaſſen mich, der erſtern Formel den Vorzug einzuräumen.

Die vorangeſchickten Bemerkungen beziehen ſich nur auf das in der Kälte bereitete Gemenge von Alkohol und Schwefelſäure, das man z. B. erhält, wenn man den Alkohol unter der Luftpumpe abdampft und deſſen Dämpfe durch konzentrirte Schwefelſäure abſorbiren läßt.

Operirt man mit einem ſchnell bereiteten Gemenge, ſo verändert die entbundene Wärme die Reſultate, wenigſtens nach den Verſuchen Hennells zu urtheilen. Indem er konzentrirte Schwefelſäure mit ihrem eigenen Gewichte Alkohol von 0,82 miſchte, fand er, daß durch die entwickelte Wärme ungefähr drei fünftel der Schwefelſäure in Schwefelweinſäure verwandelt wurden. Erhitzt man dieſes Gemenge, ſo vermindert ſich die Quantität der Schwefelweinſäure in dem Maaße als der Aether ſich entbindet. Fügt man Waſſer hinzu, damit es die Stelle des verdunſteten Aethers vertrete, und um die Konzentrirung der Schwefelſäure zu verhindern, ſo kann man durch länger fortgeſetztes Kochen alle Schwefelſäure wieder finden und die Schwefelweinſäure gänzlich verſchwinden machen.

Ferner fand Hennell, daß die konzentrirte Schwefelſäure, die mit einem dem ihrigen gleichen Gewichte Waſſers und der vierfachen Menge Alkohol von 0,82. ſp. Gewicht gemengt worden, Schwefelweinſäure geben kann, nicht ſowohl durch die Miſchung ſelbſt, als vielmehr durch anhaltendes Kochen, das ſo lange fortgeſetzt wird, bis ein der angewandten Alkoholmenge gleiches Gewicht von der Maſſe ausgetrieben worden.

3219. Schwefelweinſaure Salze oder Sulphovinate. (Sulfovinates.) Alle ſchwefelweinſauren Salze ſind, wie bereits oben bemerkt worden, im Waſſer und viele ſelbſt im Alkohol auflöslich, weshalb man ſie leicht von den entſprechenden Sulphaten trennen kann. Sie kryſtalliſiren im Allgemeinen ſehr ſchön; zuweilen aber auch in perlmutterglänzenden Blättchen, von fettigem Anſehen. In der Wärme zerſetzen ſich die Sulphovinate der Alkalien ungefähr in einer Temperatur von 200°. Es entbindet ſich Waſſer, ſchweflichte

Säure, Spuren von Kohlenſäure und ein Oel, welches Serullas für identiſch mit dem ſchweren Weinöl hält. Meiner Anſicht nach aber ſollte dieſer Gegenſtand aufs Neue unterſucht werden. Als Rückſtand bleiben ſchwefelſaure Salze, die mit Kohle gemiſcht ſind.

Erhitzt man gewiſſe ſchwefelweinſaure Salze, wie z. B. das Kaliſalz mit konzentrirter Schwefelſäure, von der man gerade ſo viel nimmt, als zur Sättigung der Mineralbaſis erforderlich iſt, ſo erhält man nach Hennell wirklichen Schwefeläther. Setzt man zu dem ſchwefelweinſauren Salze ein dem ſeinigen gleiches Gewicht Waſſer und dann eine entſprechende Menge Schwefelſäure, ſo erhält man bei der Deſtillation des Gemiſches reinen Alkohol. Hennell ſieht in dieſen Verſuchen einen hinreichenden Beweis für die Anſicht, daß die Schwefelweinſäure eine Hauptrolle bei der Aetherbildung ſpielt. Die erſte Thatſache ſcheint mir einer ganz beſondern Aufmerkſamkeit der Chemiker werth zu ſeyn.

Erhitzt man ein Sulphovinat mit einer *alkaliſchen* Baſis im Ueberſchuſſe, ſo entbindet ſich auch Alkohol, und zwar ohne eine Spur von Aether. Serullas hat ſich ſogar überzeugt, daß, wenn man die Sulphovinate lange mit Waſſer kocht und dieſes beſtändig während der Operation erneuert, ſie ſich in Alkohol, der fortgeht und in Biſulphate oder auch in Schwefelſäure und neutrale Sulphate verwandeln.

Die ſchwefelweinſauren Salze haben verſchiedenen Waſſergehalt. Das Kaliſalz enthält zwei Atome; alle übrigen enthalten ſechs Atome. Die Analyſe des erſteren ſetzt es außer allen Zweifel, daß die Sulphovinate nicht als Salze betrachtet werden können, welche Alkohol zur Baſis haben. Man kennt bis jetzt noch kein waſſerfreies ſchwefelweinſaures Salz, allein man hat ſich auch bis jetzt noch wenig Mühe gegeben, dergleichen darzuſtellen.

Die ſchwefelweinſauren Salze werden entweder aus den Rückſtänden dargeſtellt, welche bei der Aetherbereitung bleiben, oder aus einem Gemenge von gleichen Theilen Alkohol und konzentrirter Schwefelſäure. Man erhitzt dieſes Gemiſch bis zum Sieden und läßt es dann erkalten. Sowohl die eine als die andere dieſer Flüſſigkeiten liefern, nachdem ſie mit

kohlenſaurem Kalk, Baryt oder Blei geſättigt worden, unlösliche Sulphate, welche man durchs Filter abſondert und lösliche Sulphovinate, die man konzentrirt und kryſtalliſiren läßt. Das Abdampfen muß durch Dampf oder im Waſſerbad bei gelindem Feuer geſchehen, ſonſt würde ein Theil des Salzes ſich in Alkohol, Schwefelſäure und ſchwefelſaures Salz verwandeln.

Hat man die genannten Sulphovinate bereitet, ſo läßt ſich daraus ſehr leicht die Schwefelweinſäure abſcheiden oder man kann ſie zur Darſtellung neuer ſchwefelweinſaurer Salze anwenden. Man braucht ſie nur entweder durch Schwefelſäure oder durch Sulphate zu zerſetzen. Im erſtern Fall wird die Schwefelweinſäure frei, im zweiten bildet ſich ein lösliches Sulphovinat und ein unlösliches Sulphat, welches man abſcheidet.

3220. Schwefelweinſaures Kali. (Sulfovinate de potasse.) Es kryſtalliſirt in glimmerähnlichen perlmutterglänzenden Schuppen, wie die Borſäure. Es fühlt ſich fettig an und hat einen bittern Geſchmack. Im Waſſer iſt es leicht auflöslich und an der Luft verändert es ſich nur wenig. Erhitzt, ſchmilzt es und entwickelt einen Dampf, der ſich entzündet und ſchwefelſaures Kali bleibt dabei als Rückſtand. Das Kaliſulphovinat enthält

1 At. ſchwefelſaures Kali . .	52,9
1 At. Schwefelſäure	24,3
1 At. Doppeltkohlenwaſſerſtoff .	17,3
2 At. Waſſer	5,5
	100,0

Dieſe Analyſe iſt deshalb merkwürdig, weil ſie die erſte iſt, durch welche wir einen richtigen Begriff von der Zuſammenſetzung der ſchwefelweinſauren Salze erhielten. Wir verdanken ſie Hennell, und ſpäter wurde ſie von Marchand wiederholt und beſtätigt. Die in dem Salze enthaltene Waſſermenge beweiſt, daß man die Sulphovinate nicht als Alkoholſalze betrachten kann.

Schwefelweinſaures Natron. (Sulfovinate de Soude.) Es kryſtallſirt in Parallelepipeden, die an der Luft verwittern; zuweilen erſtarrt es auch zu körnigen blumenkohl-

ähnlichen Maſſen. Es iſt bitter, löſt ſich in ſeinem Doppelt- gewichte kalten Waſſers und in der gleichen Menge kochenden Waſſers auf. Es beſteht aus:

1 At. ſchwefelſaurem Natron . .	42,7
1 At. Schwefelſäure	24,0
1 At. Doppeltkohlenwaſſerſtoff . .	17,1
6 At. Waſſer	16,2
	100,0

Schwefelweinſaurer Baryt. (Sulfovinate de baryte.) Er kryſtalliſirt in ſchönen viereckigen Tafeln, welche an der Luft ſich nicht verändern, im luftleeren Raum aber 4,3 Proz. Waſſer verlieren. Dieſes Salz iſt im Waſſer ſehr löslich, im Alkohol aber unlöslich. Der Deſtillation unterworfen, liefert er außer ſchweflichter Säure und brenzlichem Waſſer, ſchweres Weinöl.

Man bereitet es gewöhnlich, indem man die Rückſtände von der Aetherbereitung mit kohlenſaurem Baryt ſättigt und die ausgepreßte und filtrirte Flüſſigkeit wird in einem Trockenofen gebracht. Nach Verlauf von einigen Tagen erhält man ſtarkglänzende durchſichtige Kryſtalle, die ſich als vierſeitige Tafeln darſtellen, welche an der Luft unverändert bleiben. Erhitzt man dieſe Kryſtalle vor dem Löthrohr, ſo ſchwärzen ſie ſich und riechen nach Aether und ſchweflichter Säure. Fährt man mit der Erhitzung länger fort, ſo bleibt ein ſchlackiges Email, aus ſchwefelſaurem Baryt beſtehend, zurück. Es enthält dieſes Salz

1 At. ſchwefelſauren Baryt . .	54,9
1 At. Schwefelſäure	18,9
1 At. Doppeltkohlenwaſſerſtoff .	13,4
6 At. Waſſer	12,8
	100,0

Als Magnus dieſes Salz bis auf 62,5° erhitzte, verlor es zwei Atome Waſſer, alſo gerade ſo viel als es bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Rezipienten der Luftpumpe verliert. In beiden Fällen hält das zurückbleibende Salz gerade ſo viel Waſſer als erforderlich iſt, um mit ſeinem Kohlenwaſſerſtoff Alkohol zu bilden. Setzt man das Salz zu lange der Temperatur von 62,5° aus, ſo verliert es bald Alkoholdampf und wird ſauer, während ſich zugleich ſchwefel-

ſaurer Baryt abſcheidet Bringt man ſchwefelweinſauren Baryt unter den Rezipienten der Luftpumpe bei einer Temperatur von 160°, ſo verliert er ein Fünftel ſeines Gewichtes, wird fettig und iſt in ſeiner Miſchung verändert, gerade wie dieß der Fall iſt bei der Deſtillation.

Schwefelweinſaurer Kalk. (Sulfovinate de Chaux). Nachdem man den Rückſtand von der Aetherbereitung mittelſt zerrührten kohlenſauren oder gelöſchten Kalk geſättigt hat, preßt man die Maſſe aus und filtrirt die Flüſſigkeit, die man nachher im Sandbad faſt bis zur Syrupconſiſtenz abraucht.

Sollte ſich während des Abdampfens etwas Gyps abgeſetzt haben, ſo muß man aufs Neue filtriren. Man ſetzt dann die Flüſſigkeit in einer Abdampfſchale entweder an die Luft oder in einen Trocknenofen; das Salz kryſtalliſirt dann nach einigen Tagen in vierſeitigen Tafeln, die an der Luft unveränderlich ſind. Die Auflöſung kryſtalliſirt langſam, aber zuletzt faſt gänzlich, mit Ausnahme von ſaurer Mutterlauge. Es iſt deshalb begreiflich, daß, wenn das Salz in großer Maſſe abgedampft wird, es Feuchtigkeit anzieht.

Die Kryſtalle ſchmecken etwas ſüß und ſind im Waſſer und Alkohol ſehr löslich. Unter die Luftpumpe gebracht, verlieren ſie ihre Durchſichtigkeit nebſt dem Kryſtallwaſſer.

Wird das Salz in einen rothglühenden Platintiegel geworfen, ſo brennt es mit Flamme, die Maſſe ſchwärzt ſich und es bleibt Gyps als Rückſtand. Der ſchwefelweinſaure Kalk enthält:

1 At. ſchwefelſauren Kalk . .	41,8
1 At. Schwefelſäure	24,4
1 At. Doppeltkohlenwaſſerſtoff .	17,3
6 At. Waſſer	16,5
	100,0

Nach Serullas verlöre das Kalkſulphovinat, wenn es im luftleeren Raum getrocknet wird, vier Atome Waſſer.

Erhitzt man es, nachdem es ſorgfältig getrocknet worden, gelinde in einer Retorte, ſo bläht es ſich auf, wird ſchwarz und es geht in die Vorlage eine alkoholiſche, brenzliche Flüſſigkeit nebſt einem gelben Oele über, welches im Waſſer zu

Boden ſinkt. Dieſes Oel iſt das ſchwere Weinöl. Es geht auch ſchweflichtſaures Gas über und in der Retorte bleibt ſchwefelſaurer Kalk mit etwas Kohle gemengt, zurück.

Serullas betrachtete die Deſtillation des ſchwefelweinſauren Kalks als das beſte Mittel zur Darſtellung des ſchweren Weinöls.

3221. Schwefelweinſaures Eiſen. (Sulfovinate de fer). Die Schwefelweinſäure löſt das metalliſche Eiſen unter Aufbrauſen und Entwicklung von Waſſerſtoff auf. Die Auflöſung iſt farblos, ſchmeckt ſüßlich und wird nicht durch Chlorbarium gefällt. Bei freiwilligem Verdunſten erhält man vierſeitige weißlichgelbe Säulen. Dieſe Kryſtalle effloreszíren an der Luft und werden nach einigen Tagen undurchſichtig.

Wendet man die Rückſtände von der Aetherbereitung zur Erzeugung von Eiſenvitriol an, indem man Blechabfälle hierzu nimmt, ſo muß ſich viel ſchwefelweinſaures Eiſen bilden, das aber bei länger fortgeſetztem Kochen ſicher wieder verſchwinden würde.

Schwefelweinſaures Blei. (Sulphovinate de plomb). Man erhält, wie oben erwähnt, dieſes Salz, indem man ein Gemenge von Alkohol und Schwefelſäure durch kohlenſaures Blei ſättigt. Die filtrirte Flüſſigkeit muß im Sandbad abgedampft werden. Durch gelindes Kochen wird dieſelbe nicht zerſetzt; fährt man aber mit dem Kochen länger fort, ſo ſetzt ſich etwas ſchwefelſaures Blei ab. Der Luft ausgeſetzt, bedeckt ſich die Flüſſigkeit mit einem Häutchen von kohlenſaurem Blei.

Durch langſames Abdampfen erhält man eine Salzmaſſe, die ſo ſchnell aus der Luft Waſſer anzieht, daß ſie in einigen Stunden zerfließt.

Das getrocknete Salz erfordert kaum die Hälfte ſeines Gewichtes Waſſer zur Auflöſung. Im Alkohol iſt es ſehr auflöslich.

Der Deſtillation unterworfen, liefert es ſchweres Weinöl und es bleibt ſchwefelſaures Blei mit etwas Kohle gemengt, zurück. Dieſe Eigenſchaften beobachtete Vogel in dem von ihm dargeſtellten Produkte. Boullay und ich,

wir haben unter gleichen Umſtänden ein ſaures, in ſeidenartigen Nadeln kryſtalliſirtes Salz erhalten. Die Sulphovinate des Blei's verdienen alſo aufs Neue unterſucht zu werden.

Schwefelweinſaures Kupfer. (Sulphovinate de cuivre). Man bereitet es unmittelbar durch Auflöſen des kohlenſauren Kupfers in Schwefelweinſäure. Die Auflöſung liefert durch Abdampfen blaue Kryſtalle in großen Tafeln, welche ſich im Waſſer und im Alkohol auflöſen. Dieſes Salz wird durch Chlorbarium nicht gefällt. Es geht in ſchwefelſaures Salz über, wenn man es bis einige Grade über den Siedepunkt des Waſſers erhitzt, oder auch, wenn man es lange Zeit im Waſſer kochen läßt. Sehr leicht erhält man es auch mittelſt ſchwefelweinſaurem Baryt und ſchwefelſaurem Kupfer. Dieſes Salz enthält wahrſcheinlich ſechs Atome Waſſer. Wir haben acht Atome angenommen, weil wir uns damit begnügten, es durch bloßes Auspreſſen zwiſchen doppeltem Fließpapier auszutrocknen. Es ſollte daher wiederholt analyſirt werden, nachdem es zuvor nur an der Luft getrocknet worden.

Aethionſäure. (Acide éthionique.)

Sertürner, Ann. de Ch. et Ph. XIII, 62 und Gilbert Ann. LX, 53 und LXIV, 67. Magnus, Pogg. Ann. XXVII, 367. Ann. d. Pharm. XIII, 35.

3222. Im Jahr 1818, als die Verſuche von Dabit beinahe vergeſſen waren, beſchrieb Sertürner, aber nicht ſonderlich klar, drei Säuren, welche ſich bei der gegenſeitigen Einwirkung der Schwefelſäure und des Alkohols bilden. Er nannte erſte Athionſäure diejenige, welche wir Schwefelweinſäure nennen, und zweite und dritte Athionſäure, zwei andere Säuren, deren Exiſtens ſo ungewiß zu ſeyn ſchien, daß man wenig darauf achtete. Indeſſen hat Magnus in neuſter Zeit die Säuren Sertürners oder wenigſtens etwas Aehnliches wieder gefunden.

Wir wollen dieſe neuen Körper nun beſchreiben, indem wir den erſten Aethionſäure und den zweiten Iſäthionſäure nennen. Beide ſind nicht nur iſomeriſch unter ſich,

ſondern auch meinen Verſuchen nach iſomeriſch mit der eigentlichen Schwefelweinſäure, und unterſcheiden ſich voneinander nur durch den Waſſergehalt.

Dieſe beiden neuen Säuren ſind das Produkt der Reaction waſſerfreier Schwefelſäure auf den Alkohol. Leitet man nämlich waſſerfreie Schwefelſäure in abſoluten Alkohol, ſo entbindet ſich, wenn die Temperatur etwas geſteigert wird, ſchweflichte Säure und ein Geruch nach ſüßem Weinöl. Verhindert man aber das Steigen der Temperatur und operirt langſam, ſo wird alle Schwefelſäure durch den Alkohol abſorbirt, und es bildet ſich ohne irgend eine Gasentwicklung eine ölige Flüſſigkeit. Hat man zu wenig Alkohol angewendet, ſo bilden ſich Kryſtalle von waſſerfreier Schwefelſäure, welche ſich lange Zeit unter der erwähnten Flüſſigkeit konſerviren; ſie löſen ſich bei Zugabe von Alkohol auf. Hat man aber von dieſem gleich anfangs eine hinreichende Menge angewendet, ſo miſcht ſich die Flüſſigkeit, welche ſich bildet, mit Waſſer, ohne merkliche Wärmeentbindung.

Wird dieſe wäßrige Auflöſung durch Baryt geſättigt, ſo erhält man einen beträchtlichen Niederſchlag von Sulphat dieſer Baſis, zugleich aber auch ein lösliches Barytſalz, das ſich ſehr leicht zerſetzt, weshalb man es im luftleeren Raum abdampfen muß.

Dieſes neue Salz enthält Schwefelſäure, es iſt aber nicht ſchwefelweinſaurer Baryt, denn dieſer iſt im Alkohol auflöslich, kryſtalliſirt und giebt in hoher Temperatur ſchweflichte Säure und ſüßes Weinöl. Das neue Salz löſt ſich dagegen nicht im Alkohol auf, kann nicht zum Kryſtalliſiren gebracht werden, liefert beim Erhitzen kein ſüßes Weinöl, ſondern nur Schwefelſäure in beträchtlicher Menge und verbreitet einen eigenthümlichen empyreumatiſchen Geruch.

Nach Magnus enthält ſie:

2 At. Schwefelſäure .	41,3
1 At. Baryt	39,4
8 At. Kohlenſtoff . .	12,6
8 At. Waſſerſtoff . .	2,1
2 At. Waſſer . . .	4,6
	100,0

Die Bildung der in dem neuen Salze enthaltenen Säure findet auf folgende Weiſe ſtatt: von vier Atomen der angewandten waſſerfreien Schwefelſäure verwandeln ſich drei in Aethionſäure und eines bildet ein Hydrat, wie aus folgender Formel zu erſehen iſt.

Angewendet werden	Äthionſäure.	Waſſerhaltige Schwefelſäure.
$8\ SO^3$	$6\ SO^3$	$2\ SO^3$
$3\ H^8\ C^8,\ H^4\ O^2$	$3\ H^8\ C^8,\ H^2\ O$	$H^6\ O^3$

Leitet man waſſerfreie Schwefelſäure in Aether, ſo erhält man eine gelbe Flüſſigkeit, ähnlich der, welche der Alkohol liefert. Sie miſcht ſich mit dem Aether zwar in allen Verhältniſſen, das Waſſer aber ſcheidet den überſchüſſigen Aether und zugleich das ſchwere Weinöl wieder ab, das ſich durch dieſe Reaction erzeugt hat. Die wäßrige Flüſſigkeit gibt, wenn ſie mit Baryt behandelt wird, ſchwefelſauren und äthionſauren Baryt.

Die unter dieſen Umſtänden erfolgende Bildung des ſchweren Weinöls und der Aethionſäure können die Aethertheorie ſehr aufklären, wenn meiner Anſicht nach die erſte durch die Formel $SO^3,\ C^8\ H^8,\ H^2\ O$ und die zweite durch $SO^3,\ C^4\ H^4,\ HO_{\frac{1}{2}}$ ausgedrückt wird, denn beide gehen aus der bloßen Vereinigung der Schwefelſäure mit dem Aether hervor. Es würde ſich demnach bei dieſer Reaction keine waſſerhaltige Schwefelſäure bilden.

Der äthionſaure Baryt zerſetzt ſich äußerſt leicht und gibt beſonders in der Hitze ſchwefelſauren Baryt. Die Zerſetzung der freien Aethionſäure geht noch leichter. Das merkwürdigſte Produkt dieſer Zerſetzung iſt eine mit der Aethionſäure iſomeriſche Säure.

Iſäthionſäure oder Aetherunterſchwefelſäure.
(Acide iséthionique.)

Magnus, Ann. de Ch. et Ph. LII, 155. Pogg. Ann. XXVII, 367. Liebig u. Poggendorff Handwörterb. d. Ch. I, 137.

3223. Dieſe neue, von Sertürner nur flüchtig beobachtete Säure wurde von Magnus in den Produkten aufge-

funden, welche man durch Erhitzung des äthionſauren Baryts erhält.

Läßt man eine Auflöſung dieſes Salzes kochen und ſättigt ſie nachher aufs Neue mit Baryt, um die freigewordene Schwefelſäure wegzuſchaffen, ſo erhält man viel ſchwefelſauren Baryt, und ein Doppelſalz dieſer Baſis, das Schwefelſäure enthält. Dieſes Salz kryſtalliſirt und unterſcheidet ſich weſentlich ſowohl vom ſchwefelweinſauren als auch vom äthionſauren Baryt, aus welchem es dargeſtellt wird. Es löſt ſich ſchwierig, aber doch leichter als der äthionſaure Baryt in Alkohol auf, ſo daß, wenn letzterer nicht vollſtändig zerſetzt worden und man ein Gemenge von beiden Salzen hat, man ſolche mittelſt konzentrirtem Alkohol ſcheiden kann, wenn man ein beträchtliches Quantum davon anwendet.

Der iſäthionſaure Baryt kryſtalliſirt leicht aus einer Auflöſung im Alkohol oder Waſſer. Er kann, ohne ſich zu zerſetzen und Waſſer zu verlieren, einer Temperatur von 200° widerſtehen; erhitzt man ihn aber noch ſtärker, ſo bläht er ſich auf, indem er ſich auf eine ganz beſondere Weiſe erhebt, wird ſchwarz, entwickelt eine noch nicht näher unterſuchte Flüſſigkeit und riecht ganz eigenthümlich durchdringend.

Dieſes Salz detonirt ſehr heftig, wenn es mit chlorſaurem oder ſalpeterſaurem Kali gemengt und erhitzt wird. Ein ziemlich ſtarkes Quantum von kohlenſaurem Natron beigemengt, verhindert dieſen Effekt nicht. Noch hat man den Schwefelſäuregehalt dieſes Salzes nicht genau beſtimmen können. Am beſten gelangt man zum Ziel, wenn man ein Gemenge von 1 Theil dieſes Salzes mit 3 Th. Salpeter und ebenſo viel kohlenſauren Natron fein pulveriſirt und in kleinen Portionen in einen glühenden Platintiegel einträgt, wobei man aber den Tiegel jedesmal ſogleich wieder zudecken muß.

Magnus fand dieſes Salz zuſammengeſetzt aus

Schwefelſäure .	41,5
Baryt	39,6
Kohlenſtoff . .	12,8
Waſſerſtoff . .	2,0
Waſſer	4,8
	100,7

woraus ſich ergibt, daß daſſelbe vollkommen ebenſo gemiſcht iſt, wie das vorhergehende Salz.

3224. Man erſieht hieraus, daß die Unterſuchungen über die Schwefelweinſäure, die Aethionſäure und Iſäthionſäure noch nicht als geſchloſſen angenommen werden können *); man kann deshalb auch noch nicht mit Sicherheit beſtimmen, wie dieſe Klaſſe von Körpern betrachtet werden muß. Nach dem jetzigen Stande unſerer Erfahrung, die wir in dieſer Hinſicht erlangt haben, kann man wenigſtens zuverſichtlich behaupten, daß, indem man dieſe Verbindungen als ſaure iſomeriſche Salze des Doppeltkohlenwaſſerſtoffs anſieht, man einen genauen Begriff von ihrer Zuſammenſetzung erhält. Vielleicht aber müſſen einige derſelben ſpäter noch zu der eigenthümlichen Säure geſtellt werden, welche Mitſcherlich aus Benzin und waſſerfreier Schwefelſäure darſtellte.

Vorerſt wäre es nöthig mehrerlei Salze vermittelſt dieſer Säuren darzuſtellen und ſorgfältig zu analyſiren. Vorzüglich wichtig iſt es, die Einwirkung des reinen Doppeltkohlenwaſſerſtoffs auf die waſſerhaltige oder waſſerfreie Schwefelſäure zu ſtudiren und auszumitteln ob ſich neue Säuren oder eine von den ſchon beſchriebenen bilden.

Im folgenden Artikel ſehen wir, daß man das neutrale Sulphat des Doppeltkohlenwaſſerſtoffs noch nicht kennt; man darf übrigens aber hoffen, es bald darzuſtellen und es würde dann in dieſer Beziehung äußerſt intereſſant ſeyn, ſorgfältig die Natur der Oele zu unterſuchen, die man erhält, wenn man die ſchwefelweinſauren Salze deſtillirt.

*) Nach den neueſten Unterſuchungen von Liebig iſt die Exiſtenz der Aethionſäure ſehr zweifelhaft, denn es hat ſich ergeben, daß der nach Magnus dargeſtellte äthionſaure Baryt noch ſchwefelweinſauren und zuweilen auch ſchweflichtſauren Baryt und ein anderes neues Barytſalz enthält. Die Iſäthionſäure wird nunmehr von Liebig als eine Verbindung von Unterſchwefelſäure mit einer durch Zerſetzung des Aethers oder Alkohols entſtandenen organiſchen Subſtanz betrachtet, daher der Name Aetherunterſchwefelſäure. (S. Handwörterbuch d. Chemie v. Liebig u. Poggendorff I, 137).
A. u. E.

Schwefeläther *).

Synon. Aetherſchwefelſaures Aetherol; weinſchwefelſaures Weinöl; ſchwefelſaures Aetherin; ſüßes oder ſchweres Weinöl. Lat. Oleum vini dulce. Franz. Éther sulfatique; Sulfate double d'éther et d'hydrogène; Sulfate d'hydrogène carboné (Serullas); huile de vin pesante.

Hellot, Mem. de l'acad. des sc. 1739. 62. — Dabit, Ann de Ch. et Ph. XXXIV, 303. Hennell, Schweigg. J. IXL, 58. und Pogg. Ann. IX, 12. und XIV, 273. Serullas, Poggend. Ann. XV, 20 u. Schweigg. J. LV, 147. — Vogel, Journ. de Pharm. VI, 1. — Liebig, Pogg. Ann. XXII, 486.

3225. Es ſcheint, daß die Subſtanz, welche hier abgehandelt werden ſoll, ſchon Paracelſus kannte, der ſie ſüßes Vitriolöl nannte. Später gab man ihr den Namen ſüßes Weinöl, welchen ſie jetzt noch beſitzt.

Unter den Chemikern, welche Unterſuchungen über dieſes Oel angeſtellt haben, verdient Hellot einer beſondern Erwähnung, denn man verdankt ihm mehrere wichtige Beobachtungen, welche ſelbſt in der letzten Zeit noch für neu galten.

Hellot wußte ſehr gut, daß, wenn man den Alkohol mit konzentrirter Schwefelſäure deſtillirt, ſich eine ölige Subſtanz bildet, welche ſchwerer als Waſſer iſt, die aber, wenn ſie in Berührung mit vielem Waſſer kommt, nach einiger Zeit leichter als dieſe Flüſſigkeit wird. Es ſcheint ſogar, Hellot habe die Kryſtalliſirbarkeit des leichtern Oels ſchon gekannt; denn er erhielt bei ſeinen Verſuchen eine Art Kampher, die an das von Hennell und Serullas neuerlichſt beſchriebene ähnliche Produkt erinnert. Uebrigens hat ſeit Hellots Arbeit bis auf die neuſte Zeit das Weinöl die Aufmerkſamkeit der Chemiker gar nicht in Anſpruch genommen und trotz einiger neuern und ſehr ſorgfältigen Unterſuchungen kennt man dieſe Subſtanz bei Weitem noch nicht genau genug.

*) Hr. Dumas nennt den durch Schwefelſäure oder andere Säuren veränderten Alkohol ſchlechthin Aether, wenn er keine der zu ſeiner Bereitung angewandten Säuren enthält; Schwefeläther dagegen nennt er konſequent, die aus Schwefelſäure und Alkohol erzeugte neutrale Verbindung, welche Schwefelſäure enthält, analog den übrigen ſäurehaltigen Aethern, wie z. B. Salpeteräther, Eſſigäther ꝛc. A. u. E.

Um ſchweres Weinöl darzuſtellen, deſtillirt Serullas ein Gemenge von 1 Theil Alkohol und 2½ Theilen konzentrirter Schwefelſäure. Es bildet ſich etwas Aether, dann eine gelbe ölige Flüſſigkeit, ſtets begleitet von einem wäßrigen ſauren Liquidum, welches bald ſchwerer, bald leichter als jener iſt.

Man dekantirt dieſe ölige Flüſſigkeit, wäſcht ſie mit kaltem Waſſer, dekantirt aufs Neue und bringt ſie unter den Rezipienten der Luftpumpe neben zwei Schalen, wovon die eine konzentrirte Schwefelſäure und die andere Aetzkaliſtücke enthält. Die ſchweflichte Säure, das Waſſer und der Alkohol, ja ſelbſt der Aether, wenn davon vorhanden iſt, werden nach und nach abſorbirt und nach ein oder zwei Tagen iſt die Subſtanz rein, oder wenigſtens ſo rein als man ſie bis jetzt hat darſtellen können.

Das Weinöl iſt verſchieden von Farbe. In dem Momente, wo es ſich in der Vorlage vereinigt, iſt es gelb; im luftleeren Raum nimmt es nach und nach verſchiedene Nüançen von grün und blau an. Setzt man es nachher der Luft aus, ſo verliert es ſeine Farbe, erhält ſie aber wieder an der Luft oder wenn es erhitzt wird.

Es beſitzt einen aromatiſchen durchdringenden Geruch, erfriſchenden, etwas bittern Geſchmack; im Alkohol und Aether iſt es löslich, aber nicht im Waſſer. Sein ſpezif. Gewicht iſt 1,133, und die Zuſammenſetzung deſſelben iſt verſchieden befunden worden, wie aus folgenden Analyſen ſich ergibt:

	Hennell.	Serullas.	Liebig.	Dumas.
Kohlenſtoff . .	53,7	33,0	33,2	45,3
Waſſerſtoff . .	8,3	5,5	5,4	7,9
Schwefelſäure .	37,0	55,0	55,6	—
Waſſer . . .	—	6,1	5,8	—
	99,0	99,6	100,0	

Ich bemerke hier, daß ich nicht gleiche Reſultate erhielt, als ich dieſes Produkt, welches ich von zwei aufeinanderfolgenden Bereitungen erhalten hatte, analyſirte, woraus ſich ergibt, daß man es hier mit einem Gemenge zu thun hat.

Es iſt allerdings anzunehmen, daß dieſes Oel den eigentlichen Schwefeläther (Éther sulfatique) *) SO^3, $C^8 H^8$, $H^2 O$ enthält, der aber noch mit einem Kohlenwaſſerſtoff gemengt iſt, welcher ſich in Auflöſung befindet und zwar in verſchiedenem Verhältniß. Dieſer Anſicht huldigen wir wenigſtens gegenwärtig. Der wahre Schwefeläther würde dann enthalten

1 At. Schwefelſäure .	501,16	51,6
8 At. Kohlenſtoff . .	306,08	31,5
10 At. Waſſerſtoff . .	62,50	6,8
1 At. Sauerſtoff . .	100,00	10,1
	969,74	100,0

Serullas ſcheint dem durch Rechnung gefundenen Reſultat am nächſten gekommen zu ſeyn, allein nur durch Zufall, denn, wenn man ſeine Methode auch noch ſo gewiſſenhaft befolgt, ſo erhält man doch immer nur verſchiedene Produkte.

Das ſchwere Weinöl bietet demnach gemiſchte Eigenſchaften dar, welche theils von der Gegenwart des Kohlenwaſſerſtoffs, theils von dem darin enthaltenen eigentlichen Schwefeläther herrühren.

Läßt man dieſes Produkt unter Waſſer weilen oder kocht man es mit dieſer Flüſſigkeit, ſo verwandelt es ſich nach und nach in Schwefelweinſäure und wahrſcheinlich in Alkohol, indem ſich gleichzeitig mehr oder weniger von dem öligen Kohlenwaſſerſtoff abſcheidet, der leichter als Waſſer iſt. Wird aber mit dem Kochen lange fortgefahren, ſo bildet ſich nur Schwefelſäure, Alkohol und leichtes Oel, indem alle Schwefelweinſäure zerſtört wird.

Erhitzt man das ſchwere Weinöl mit aufgelöſten Alkalien, ſo verwandelt es ſich in ein ſchwefelweinſaures Salz, wahrſcheinlich in Alkohol und das freigewordene leichte Weinöl ſcheidet ſich ab.

---

*) Im Franzöſiſchen wählte Hr. Dumas den Namen Éther sulphatique ſtatt E. sulphurique, um jede Verwechslung mit dem Letztern oder bisher ſogenannten Schwefeläther zu vermeiden, der nun bloß Aether (Éther) zu nennen iſt. A. u. E.

Das Kalium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das ſchwere Weinöl, wird es damit erhitzt, ſo bildet ſich Schwefelkalium und ſchwefelſaures Kali.

Könnte man den Schwefeläther rein darſtellen, ſo würde er, wenn man Waſſer und Kali darauf einwirken läßt, Alkohol und Schwefelweinſäure oder ſchwefelweinſaures Kali geben, ohne Oel, wie dieß bei dem neutralen ſchwefelſauren Methylen der Fall iſt.

Serullas betrachtet das durch Deſtillation der ſchwefelweinſauren Salze erhaltene Oel als identiſch mit dem ſchweren Weinöl, welches hier beſchrieben worden iſt; es iſt aber begreiflich, daß dieſe Anſicht keine Bedeutung mehr hat, ſeitdem man weiß, daß dieſer letztere Körper ſelbſt ſo ſehr variirt.

Leichtes Weinöl. (Huile de vin légère).

3226. Wir haben bereits oben geſehen, daß das ſchwere Weinöl, wenn es mit Waſſer oder aufgelöſten Alkalien in Kontakt kommt, ein leichtes Oel liefert, das wahrſcheinlich im gemengten Zuſtande ſchon in dem Produkte exiſtirt. Wie dem aber auch ſey, die Entſtehung dieſes leichten Weinöls bietet immerhin ein ganz beſonderes Intereſſe dar.

Es iſt gelb wie Olivenöl, und beſitzt ungefähr auch deſſen Konſiſtenz. Erhitzt oder zwiſchen den Fingern gerieben, zeigt es einen eigenthümlichen Geruch. Sein ſpezif. Gewicht iſt 0,917 oder 0,920. Nach Serullas ſiedet es bei 280°, aber ich vermuthe, daß ſein Siedepunkt veränderlich iſt. Bei 35° unter Null erſtarrt es. Im waſſerfreien Zuſtand leitet es die Elektrizität nicht. Das Papier bekommt von demſelben ähnliche Flecken, wie von fetten Oelen.

Nach Hennell und Serullas enthält es gleichviel Atome Kohlenſtoff und Waſſerſtoff, wie der Doppeltkohlenwaſſerſtoff.

Hat man das ſchwere Weinöl mit Waſſer behandelt, um den darin enthaltenen Schwefeläther abzuſcheiden, der dann ganz in Schwefelweinſäure verwandelt wird, ſo kann man, dadurch daß man das leichte Weinöl und das ſaure Waſſer ſich ſelbſt überläßt, ein neues Produkt erzeugen.

Man bringt die Flüſſigkeit in eine Abdampfſchaale und ſtellt dieſe an einen kühlen Ort. Im Winter ſieht man bis zum nächſtfolgenden Tag zahlreiche prismatiſche Kryſtalle mitten im Oel anſchießen, welche ſich nach allen Richtungen kreutzen. Nach einigen Tagen kann man ſie aus der Flüſſigkeit nehmen und auf Fließpapier trocknen.

Dieſer neue Körper iſt ſtark glänzend, und kryſtalliſirt in langen durchſichtigen Prismen; er iſt geſchmacklos, zerreiblich und knirſcht zwiſchen den Zähnen. Erhitzt verbreitet er einen beſondern aromatiſchen Geruch, ähnlich dem des ſüßen Weinöls. Bei 110° ſchmilzt er und bei 260° verflüchtigt er ſich. Im Alkohol und Aether löſt er ſich auf, das Waſſer aber wirkt nicht darauf ein. Sein ſpezif. Gewicht iſt 0,980.

Hennell u. Serullas haben dieſes ſonderbare Produkt analyſirt und beide fanden, beſonders aber der Letzte, daß er iſomeriſch mit dem leichten Weinöl und folglich mit dem Doppeltkohlenwaſſerſtoff, mit dem Methylen, dem vierfach Kohlenwaſſerſtoff, mit dem Paraffin und dem *feſten Roſenöl* iſt, denn in allen dieſen verſchiedenen Körpern *ſind* Kohlenſtoff und Waſſerſtoff zu gleichen Atomen mit einander vereinigt.

Welche Beziehung findet alſo zwiſchen dem eigentlichen Schwefeläther und dieſen beiden ſowohl liquiden als feſten Kohlenwaſſerſtoffen ſtatt? Noch hat uns das Experiment bis jetzt keine genügende Aufſchlüſſe darüber ertheilt.

Phosphorweinſäure. (Acide phosphovinique).

Synon. Weinphosphorſäure. Acide phosphovineux.

Laſſaigne, Schweigger Journ. XXIX, 201. — Pelouze, Ann. de Ch. et Ph. LII, 37. Liebig, Ann. der Pharmazie VI, 149 und Pogg. Ann. XXVIII, 624.

3227. Da die frühern Verſuche von Boullay dem Vater bewieſen hatten, daß es möglich iſt, den Alkohol mittelſt der Phosphorſäure in Aether zu verwandeln, ſo wollte man natürlich auch unterſuchen, ob phosphorweinſaure Salze exiſtirten. Die erſten Verſuche dieſer Art verdanken wir Laſſaigne. Später ſtellte Pelouze ſehr umfaſſende und ent-

ſcheidende Unterſuchungen über dieſe Klaſſe von Salzen an, deren wahre Konſtitution er erſt feſtſtellte.

Man bereitet die Phosphorweinſäure auf ganz ähnliche Weiſe, wie Schwefelweinſäure. Nachdem man den phosphorweinſauren Baryt im Waſſer aufgelöſt hat, gießt man nach und nach verdünnte Schwefelſäure zu, bis endlich kein Niederſchlag mehr erfolgt. Man filtrirt und dampft hierauf die Flüſſigkeit ab, anfangs über freiem Feuer, und zuletzt im luftleeren Raum mittelſt Schwefelſäure. Hat die Flüſſigkeit Oelconſiſtenz erlangt, ſo läßt ſie ſich nicht weiter konzentriren, zerſetzt ſich aber demungeachtet im luftleeren Raum bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wie dieß bei der Schwefelweinſäure der Fall iſt.

Man kann dieſe Säure auch durch Zerſetzung des phosphorweinſauren Blei's mittelſt Schwefelwaſſerſtoff darſtellen.

Dieſe Säure ſchmeckt ſehr ſcharf und ſauer, iſt geruch- und farblos von ölartiger Konſiſtenz und röthet das Lakmus ſehr ſtark. Sie löſt ſich in allen Verhältniſſen im Waſſer Alkohol und Aether auf; ſie bleibt bei anhaltendem Kochen vollkommen unverändert, wenn ſie in dem Mehrfachen ihres Volums Waſſer aufgelöſt iſt. Dagegen zerſetzt ſie ſich bei der nämlichen Temperatur, wenn ſie ganz konzentrirt angewendet wird, und gibt anfänglich ein Gemenge von Aether und Alkohol, dann Kohlenwaſſerſtoff, Spuren von ſüßem Weinöl, und einen Rückſtand von Phosphorſäure mit Kohle gemengt.

Noch hat man nicht ſo viel von dieſer Säure im feſten Zuſtand darſtellen können, um ſie zu analyſiren. In der ſehr konzentrirten Säure bilden ſich jedoch immer Kryſtalle, allein dieſe vermehren ſich in einer Kälte von 22° nicht weiter.

Die Phosphorweinſäure macht das Eiweiß gerinnen. Bis jetzt hat man nicht den geringſten Unterſchied zwiſchen der aus Phosphorſäure oder Paraphosphorſäure bereitete Phosphorweinſäure und phosphorweinſauren Salzen gefunden.

Bringt man die mit Waſſer verdünnte Phosphorweinſäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Zink oder Eiſen in Berührung, ſo entbindet ſich viel Waſſerſtoffgas und man er-

hält phoſphorweinſaures Eiſenoxydul oder Zinkoxyd. Sie entbindet aus allen kohlenſauren Salzen die Kohlenſäure und bildet mit den Oxyden derſelben Salze, von denen die meiſten löslich ſind.

Die Schwefelſäure und das Barytwaſſer trüben die wäßrige Auflöſung derſelben nicht.

Dieſe Säure iſt gerade wie die Schwefelweinſäure als ein ſaures Salz zu betrachten, das aus $C^8\, H^8\, P^2\, O^5$ beſteht und eine noch nicht beſtimmte Menge Waſſer enthält.

Phosphorweinſaure Salze oder Phosphovinate (Phosphovinates.) Die bis jetzt unterſuchten phosphorweinſauren Salze ſind sesquibaſiſche Salze. Sie ſind ihrem Verhalten nach den ſchwefelweinſauren Salzen ſehr ähnlich. Die phosphorweinſauren Alkalien und Erden ſind im Waſſer faſt alle löslich, die meiſten übrigen verhalten ſich faſt ebenſo. Durch Phosphorweinſauren Baryt werden daher das Chlormagneſium, das Eiſenchlorür und Chlorid, die Chloride des Nickels, Platins und Goldes aus ihren wäßrigen Solutionen nicht gefällt. Dagegen giebt dieſes Salz ſchwächere oder ſtärkere Niederſchläge mit den Zinnoxydulſalzen, mit den Queckſilber-, Silber-, Blei- und Kalkſalzen.

Alle durch doppelte Wahlverwandtſchaft alſo bereitete Phosphovinate löſen ſich in verdünnten Säuren auf.

Die auflöslichen Salze, wie z. B. das Kali-, Natron-, Ammoniak- und Magneſia-Salz erhält man äußerſt leicht, indem man die Sulphate dieſer Baſen durch phosphorweinſauren Baryt zerſetzt.

3228. Phosphorweinſaurer Baryt. Um dieſes Salz darzuſtellen, das wieder zur Bereitung aller übrigen Phosphovinate dient, macht man ein Gemenge von 100 Grm. Alkohol zu 95 Centeſimalgraden und 100 Grm. Phosphorſäure von dicker Syrupkonſiſtenz; dieſes Gemenge erhitzt man und erhält die Temperatur deſſelben auf 60—80°. Nach 24 Stunden verdünnt man es mit dem 7 bis 8fachen Volum Waſſers und neutraliſirt nun mit feinpulveriſirten kohlenſauren Baryt. Hierauf kocht man die Flüſſigkeit, um den Alkoholüberſchuß zu verflüchtigen, läßt ſie dann bis zu 70° abkühlen und filtrirt. Beim Erkalten kryſtalliſirt ein ſehr ſchö-

nes weißes Salz, aus der Solution, das ſich gewöhnlich in ſechsſeitigen Tafeln abſetzt. Dieß iſt phoſphorweinſaurer Baryt, der ſich nicht allein zur Bereitung aller übrigen Phoſphovinate, ſondern auch zur Darſtellung der Phoſphorweinſäure ſelbſt eignet.

Das Barytphoſphovinat iſt weiß, geruchlos und ſchmeckt unangenehm ſalzig und bitter, wie alle löslichen Barytſalze. An der Luft effloreszirt es, aber äußerſt langſam. Im Alkohol und Aether iſt es unlöslich, weshalb es durch beide aus ſeiner wäßrigen Solution gefällt wird.

Bemerkenswerth iſt die Auflöslichkeit dieſer Säure im Waſſer, da ſie nicht mit der Temperatur wächſt und ein Maximum bei 40° und ein anderes bei 55° hat. Oberhalb und unterhalb dieſer Punkte läßt die geſättigte Auflöſung Salz fallen. 100 Theile Waſſer löſen davon auf bei

0°	3,40 Theile.
5°	3,30
20°	6,72
40	9,36
50	7,96
55	8,89
60	8,08
80	4,49
100	2,80

Pelouze, aus deſſen Abhandlung wir dieſe Löslichkeitstafel entnommen, verſuchte die Auflöslichkeit dieſes Salzes durch eine Curve auszudrücken; die beiden Maxima, die darin vorkommen, ſcheinen ein Irrthum zu ſeyn, der ihm entging, als er die Löslichkeit für die zwiſchen 40 und 55° liegenden Punkte beſtimmte.

Wird dieſes Phoſphovinat erhitzt, ſo verliert es einen Theil ſeines Kryſtallwaſſers, nämlich 30 Prozente von ſeinem Gewichte und erhält dann ein glänzendes Anſehen, wie Perlen. Es zerſetzt ſich erſt in einer nahe an dunkle Rothglut grenzende Temperatur und giebt dann Waſſer, Kohlenwaſſerſtoffgas; ſchwache Spuren von Alkohol und Aether, und einen Rückſtand, der aus neutralem phoſphorſaurem Baryt

und fein zertheilter Kohle beſteht. Es bildet ſich weder ſüßes Weinöl noch Phosphorwaſſerſtoff.

Der phosphorweinſaure Baryt kryſtalliſirt in verſchiedenen Formen, welche alle von einer ſehr kurzen Säule mit rhomboidaler Baſis abzuleiten ſind.

Wird Salpeterſäure auf phosphorweinſauren Baryt gegoſſen, ſo wird dieſer opalartig.

Es wird dann Phosphorweinſäure frei und ſalpeterſaurer Baryt bildet ſich, welcher leicht mittelſt Alkohol, in welchem er unlöslich iſt, davon abgeſchieden werden kann.

Der phosphorweinſaure Baryt giebt, wenn er getrocknet und mit kohlenſaurem Kali erhitzt wird, keinen Alkohol wie das Kaliſulphovinat. Das Gemenge wird nicht zerſtört und beginnt erſt nahe beim Dunkelrothglühen ſchwarz zu werden, ohne daß die Anweſenheit des kohlenſauren Kalis, Antheil bei der Erſcheinung hätte.

Nach den von Pelouze und Liebig davon gelieferten Analyſen, iſt das Barytphosphovinat zuſammengeſetzt aus

1 At. neutralen phosphorſauren Baryt	2806,0	60,7
8 At. Kohlenſtoff	306,0	6,6
10 At. Waſſerſtoff	62,6	1,3
1 At. Sauerſtoff	100,0	2,2
12 At. Waſſer	1350,0	29,2
	4624,6	100,0

Dieſe Formel zeigt unmittelbar die Waſſermenge, welche das Salz beim Trocknen verliert, wenn es z. B. bis 200° erhitzt wird. Nach Liebig beträgt der Verluſt 29,1 und nach Pelouze 30,5 Proz. Das ausgetrocknete Salz enthält alſo $P^2 O^5 + 2 Ba O + H^8 C^8 + H^2 O$. Die zwei rückſtändigen Atome Waſſer gehen erſt in dem Momente fort, wenn das Salz ſich zerſetzt.

3229. Pelouze hat das Hauptverhalten der folgenden Phosphovinate beſchrieben.

Das Kaliphosphovinat kyſtalliſirt ſchwierig und nur ſehr verworren. Es iſt ſehr zerfließlich und ſchmilzt in ſeinem Kryſtallwaſſer.

Das Kalkſalz iſt ſehr wenig löslich und fällt in kleinen, ſehr glänzenden glimmerähnlichen Blättchen nieder, wenn

man phosphorweinſaurer Baryt in eine Auflöſung von ſalpeterſauren oder ſalzſauren Kalk gießt.

Es löſt ſich leicht in Waſſer auf, das durch Eſſig oder Phosphorweinſäure angeſäuert iſt.

Der phosphorweinſaure Strontian kryſtalliſirt ſchwierig. Er iſt minder löslich im kochenden als im lauwarmen Waſſer. Sein Kryſtallwaſſergehalt iſt bis jetzt noch nicht beſtimmt worden. Der Alkohol fällt ihn aus ſeiner wäßrigen Auflöſung.

Das phosphorweinſaure Silber gleicht in ſeinem äußern Anſehen und ſeiner Löslichkeit nach dem Kalkſalze ſehr, und wird leicht durch doppelte Wahlverwandtſchaft aus Silbernitrat und Baryt-Phosphovinat gewonnen. Es enthält Kryſtalliſationswaſſer.

Das Bleiſalz iſt unter allen das unlöslichſte und fällt ohne Kryſtallwaſſer nieder, enthält aber die zwei Atome Waſſer, welche der getrocknete phosphorweinſaure Baryt zurückhält.

Alle dieſe Salze müſſen aufs Neue unterſucht werden.

Salpeteräther.

Syn. Unterſalpetriger Aether. Salpeternaphtha. Lat. Naphtha nitri, Aether nitricus. Franz. Éther nitrique, Éther hyponitreux.

Navier u. Geoffroy, Mem. de l'acad. de Paris. 1742. 515. — Bogues, Journ. de Phys. I, 478. — Sebaſtiani, de nitro et modo, cum ejus acido ol. naphthae parandi. 1746. 35. — Henkel, de naphtha nitri per ignem elaboranda. Erf. 1761, 4. — Dehne, Crell, chem. J. I, 44. — Black, ebendaſ. I, 50. — Tielebein, Crell Ann. 1784. 2. 221 u. 312; 1786. 1. 37 u. 150. — Ballen, ebendaſ. 1787, 1, 532. — Woulfe, Journ. de Ph. 1784. — Pelletier, ebendaſ. XXVI, 457. Deyeux, Ann. de Ch. XXII, 144. Prouſt, ebendaſ. XLII, 232. — Brugnatelli, Gehlen n. allg. J. f. Ch. u. Ph. I, 579. — Thenard, Mem. d'arcueil I, 75 u. 359 u. Gehlen J. f. Ch. u. Ph. IV, 18. — Bouillon-Lagrange, Trommsdorff, n. J. der Pharm. V, 1, 356. — Duflos, ebendaſ. VI, 2, 136. u. Brandes Archiv XXXVI, 279. — Dumas u. Boullay, Pogg. Ann. XII, 430. Van Dyk, Buchner Rep. XXIX, 236. — Winkler, ebendaſ. XXXI, 463 u. XXIX, 284.

3230. Der Salpeteräther ſcheint zuerſt von Paracelſus dargeſtellt worden zu ſeyn. Kunkel hat ihn aufs Neue entdeckt, und erwähnte deſſelben ſehr ausführlich in einem Briefe, der 1681 öffentlich mitgetheilt worden. Dieſe Entdeckung aber war gänzlich wieder vergeſſen, als Navier, ein Arzt in Châlons, im Jahr 1742 die Aufmerkſamkeit der Chemiker auf dieſen Körper lenkte und eine neue Bereitungsart bekannt machte. Seit jener Zeit haben viele Chemiker den Salpeteräther genauer unterſucht und beſonders Thenard war der erſte, der uns ſeine wahren Eigenſchaften kennen lehrte. Die Analyſe von dieſem Aether wurde von Boullay und mir bei Gelegenheit unſerer Arbeit über die zuſammengeſetzten Aether geliefert.

Die Schwierigkeit und man darf wohl ſagen die Gefahren, welche die Darſtellung des Salpeteräthers darbietet, gaben Veranlaſſung zu den vielerlei Vorſchriften und Verfahrungsarten, welche man zur Bereitung dieſes Produktes angegeben hat. Ich werde hier die wichtigſten davon und zwar in chronologiſcher Ordnung aufführen.

Naviers Verfahren, welches als das älteſte bekannt iſt, beſteht darin, daß man in eine ſehr ſtarke Glasflaſche 12 Unzen Alkohol gießt, dann nach und nach acht Unzen Salpeterſäure hinzufügt, wobei man jedesmal das Gemenge umſchüttelt und in kaltes Waſſer oder Eis hineinhält. Man verkorkt hierauf die Flaſche mit einem Stöpſel, den man mit Leder umwickelt und mit Bindfaden feſt bindet. Das Gemenge wird nun an einen abgelegenen Ort geſtellt, denn oft ereignen ſich Explosionen. Nach Verlauf von vier oder ſechs Tagen, wenn keine Bewegung in der Flüſſigkeit mehr wahrzunehmen iſt, durchbohrt man den Kork mittelſt eines Pfriemen, um das Gas nach und nach fortzulaſſen. Iſt das Gas entwichen, ſo zieht man den Kork heraus und gießt die Flüſſigkeit in einen Trichter, den man mit dem Finger unten ſchließt; der erzeugte Aether bildet auf der Oberfläche der Flüſſigkeit eine Schicht, die man ſammelt.

Ich enthalte mich aller weitern Bemerkungen über die Unzweckmäßigkeit und die Gefahr, welche dieſes Verfahren

darbietet, indem ich es hier nur als hiſtoriſche Merkwürdigkeit aufführe.

Doktor Black ſchlug vor, in eine Glasflaſche eine angemeſſene Menge rauchender Salpeterſäure zu gießen, dann darauf eine Schicht Waſſer und auf dieſe wieder Alkohol zu geben, wobei man vorzüglich darauf zu achten hat, daß die drei Schichten geſondert bleiben. Die Flaſche wird übrigens offen gehalten, damit das ſich bildende Gas entweichen kann. Die Reaction findet allmählig ſtatt und nach 10 bis 12 Stunden iſt ſie gänzlich beendigt und der gebildete Aether befindet ſich oben in dem Gefäße.

Woulfe bereitet ein Gemenge von 8 Unzen Alkohol und 6 Unzen Salpeterſäure, und bringt dieſes Gemenge in einen Kolben mit ſehr hohem Hals, mit welchem er einen nach ihn benannten Apparat in Verbindung bringt. Der Aether erzeugt ſich auf dieſe Weiſe auch ohne Mitwirkung der Wärme.

Derſelbe Chemiker gab auch folgende Bereitungsart an: man bringt in eine Retorte vier Pfunde Salpeter, dann gießt man nach und nach ein Gemenge von 4 Pfd. Schwefelſäure und 3½ Pfd. Alkohol, welches man zuvor bereitet haben muß, damit es nicht warm mit dem Salpeter zuſammenkomme. Die Retorte wird dann mit einem Apparat verbunden, der dem bei Bereitung des Aethers gewöhnlich angewandten ganz ähnlich iſt.

Sobald man das Gemenge auf das ſalpeterſaure Kali gießt, entbindet ſich viel Gas, der Aether deſtillirt über, und die Operation geht vor ſich, ohne daß man die Retorte zu erwärmen braucht. Man darf nur kleine Mengen des Gemiſches eingießen, weil ſonſt gefährliche Unfälle ſtatt finden können.

Laplanche deſtillirt ein Gemenge von Salpeter und Schwefelſäure und läßt die Salpeterſäure in eine Flaſche, in der Alkohol enthalten iſt, hineintreten; hierauf deſtillirt er dieſen Alkohol wiederum, um den erzeugten Salpeteräther davon abzuſcheiden.

Folgendes von Chaptal angegebene und von Prouſt verbeſſerte Verfahren wurde lange Zeit angewendet. Man nimmt eine große Retorte, an welche man einen Glasballon

lutirt, der mit einer Sicherheitsröhre verſehen iſt. Dieſer erſte Ballon ſteht vermittelſt einer Röhre mit einem zweiten Ballon in Verbindung, der ebenfalls mit einer Sicherheitsröhre verſehen iſt, mit der drei Woulf'ſche Flaſchen verbunden ſind.

Man gießt in die Retorte ein Gemenge von 32 Theilen Alkohol und 24 Theilen Salpeterſäure von 1,3 ſpezif. Gew. Hierauf erhitzt man die Retorte mittelſt eines Ofens und zieht aber dieſen zurück, ſobald die Flüſſigkeit zu kochen anfängt. Das ätherartige Produkt wird vom Alkohol in der erſten Flaſche zurückgehalten. Man ſättigt dieſe Flüſſigkeit mit Alkali und ſcheidet dann den Aether durch Deſtillation ab.

Bouillon-Lagrange räth, ein Gemenge von gleichen Theilen Salpeterſäure zu 36° und Alkohol von 40° in einen Kolben zu gießen und einen Strom von Stickſtoffoxyd durchſtreichen zu laſſen, welches gleichzeitig aus Kupferſpänen und Salpeterſäure bereitet wird. Mit dem Kolben bringt man einen Woulf'ſchen Apparat in Verbindung, deſſen Flaſchen zur Hälfte mit einer Kochſalzauflöſung gefüllt und in eine kaltmachende Miſchung geſtellt worden. Das Stickſtoffoxyd wird zum Theil beim Durchgange durch den Kolben abſorbirt, das Gemenge erhitzt ſich nach und nach und ſobald das Kochen begonnen hat, deſtillirt der Aether ununterbrochen über. Nach Bouillon-Lagrange haben 8 Unzen Alkohol und ebenſo viel Säure 3 Unzen Salpeteräther gegeben.

Man erhält dieſen Aether auch, indem man kleine Portionen abſoluten Alkohols und ſalpetrige, durch Erhitzen des getrockneten ſalpeterſauren Blei's gewonnene Säure mit einander mengt.

3231. Das folgende Verfahren, welches wir Thénard verdanken, iſt jetzt allgemein üblich. Man bringt in eine ziemlich große Retorte 500 Grm. Alkohol zu 35° und ebenſo viel Salpeterſäure von 32°. Dieſe Retorte iſt durch Röhren mit fünf Flaſchen verbunden, welche wie ein Woulf'ſcher Apparat aufgeſtellt ſind; die erſte Flaſche iſt leer und die vier übrigen ſind zur Hälfte mit geſättigtem Salzwaſſer gefüllt. Jede einzelne Flaſche iſt ferner in eine kaltmachende Miſchung von Eis und Kochſalz geſtellt.

Iſt der Apparat alſo aufgeſtellt, ſo erhitzt man die Retorte durch einige glühende Kohlen, wodurch die Flüſſigkeit bald zum Kochen gebracht wird. Man zieht hierauf das Feuer zurück, und da die Reaction immer heftiger wird, ſo muß man ſie gewöhnlich dadurch zu mäßigen ſuchen, daß man die Retorte von Zeit zu Zeit mit kaltem Waſſer übergießt. Ohne dieſe Vorſicht iſt der Prozeß ſo ſtürmiſch, daß die Retorte gewöhnlich der Ausdehnung der ſich bildenden Gaſe nicht widerſtehen kann und endlich zerplatzt.

Die Operation iſt beendigt, wenn das Kochen von ſelbſt aufhört; es bleibt dann in der Retorte ein Rückſtand, der etwas mehr als das Drittel des angewandten Alkohols und der Säure beträgt. Man nimmt den Apparat auseinander und findet nun in der erſten Flaſche eine gelbliche Flüſſigkeit, welche aus Alkohol, Waſſer, ſalpetriger und Salpeterſäure, und Salpeteräther beſteht; die zweite enthält den größten Theil des Aethers, welcher auf dem Salzwaſſer ſchwimmt und etwas Säure und Alkohol enthält.

Die dritte Flaſche enthält nur eine ſehr dünne Schicht einer ätherartigen Flüſſigkeit. Man ſcheidet dieſe verſchiedenen Schichten mit einem, in ein dünnes Röhrchen ausgezogenen Trichter, vereinigt ſie und deſtillirt das Ganze bei gelinder Wärme, und ſammelt das erſte Produkt in einer mit Eis umgebenen Vorlage. Der überdeſtillirende Aether iſt rein, wenn er eine halbe Stunde lang mit Aetzkalkpulver digerirt wird, der ihm etwas Säure entzieht, die er gewöhnlich noch enthält.

Ein Gemenge von 500 Grm. Alkohol und 500 Grm. Salpeterſäure liefert ungefähr 100 Grm. reinen Aether.

Je weniger man von dem Gemenge nimmt, mit welchem man operirt, deſto leichter iſt die Operation und deſto mehr erhält man verhältnißmäßig Aether; es iſt dieß auch aus der Heftigkeit, mit welcher die Reaction ſtatt findet, leicht erklärlich. Wenn man in einer Retorte von 3 Pinten Inhalt mit einem Gemenge von 200 Grm. Salpeterſäure und 200 Grm. Alkohol v. 40° operirt, ſo iſt es nicht nöthig, die Retorte durch kaltes Waſſer zu erkälten, wenn man nur das Feuer auslöſcht, ſobald die Reaction beginnt. Die Operation geht

ganz ruhig und der Aether verdichtet ſich vollſtändig in der erſten Flaſche, welche Salzwaſſer enthält und erkältet wurde. Man hat dann die übrigen Flaſchen nicht nöthig, wodurch die Arbeit bequemer wird, weil der Apparat einfacher und der Druck viel geringer iſt. Das oben angegebene Quantum liefert ungefähr 45 bis 50 Grammen gereinigten Salpeteräther.

Ich bemerke hierbei nur noch, daß man bei dieſer Operation deshalb Salzwaſſer anwendet, weil es nicht gefriert, wie das gewöhnliche Waſſer, umgeben von der kaltmachenden Miſchung, thun würde.

Außer dem Salpeteräther bildet ſich bei dieſer Reaction noch Waſſer, Stickſtoff, Stickſtoffoxydul, Stickſtoffoxyd, ſalpetrige Säure, Kohlenſäure, Eſſigſäure und auch etwas Eſſigäther, den man nur vom Salpeteräther dadurch ſcheiden kann, daß man den Unterſchied der Flüchtigkeit beider Flüſſigkeiten benützt.

Unter den verſchiedenen Produkten, welche *in der Retorte* bleiben, findet ſich eines, das unter dem Namen Hierne's Kryſtalle bekannt iſt und das von mehreren Chemikern für Oxalſäure erkannt wurde. Thénard fand dieſe Subſtanz in dem unterſuchten Rückſtand, als er die Deſtillation ſo weit trieb, daß der Rückſtand faſt trocken war. Es ſcheint demnach, daß dieſes nur ein zufälliges Produkt iſt und erſt unter Umſtänden ſich bildet, welche erſt eintreten, nachdem die Hauptreaction vorüber iſt.

Derſelbe Rückſtand enthält auch eine ſehr leicht verkohlbare Maſſe, die bis jetzt noch nicht näher unterſucht worden iſt.

Der auf beſagte Weiſe erhaltene Salpeteräther enthält immer, wenn er nicht rectifizirt worden iſt, je nach der angewandten Bereitungsart mehr oder weniger ſalpetrige Säure. Man ſchafft dieſe Säure weg, wenn man ihn einige Zeit mit Aetzkalk oder Aetzbaryt-Pulver zuſammen läßt und nachher deſtillirt.

Deyeux ſah, nachdem er den rohen Salpeteräther mit Schwefelſäure und kohlenſaurem Ammoniak behandelt und deſtillirt hatte, Oeltropfen erſcheinen, deren Natur noch

nicht näher unterſucht worden. Daſſelbe Oel zeigte ſich auch, als er durch eine Säure das Kali ſättigte, mit welchem der rohe Aether eine Zeitlang in Berührung geweſen war.

Iſt der nach den verſchiedenen oben beſchriebenen Angaben bereitete Salpeteräther wohl identiſch? Dieſe Frage verdient ſehr genau unterſucht zu werden.

3232. Der reine Salpeteräther iſt eine blaßgelbe Flüſſigkeit von ſtarkem Geruche, welche in ſehr verdünntem Zuſtande an die Reinette oder den Vorſtorferapfel erinnert. Sein ſpezif. Gewicht iſt 0,886 bei 4° C. Er iſt ſehr flüchtig, denn ſchon bei 21° und 0,76 Meter Barometerſtand kocht er. Es geht dieſer Körper ſonach ſchon bei gewöhnlicher Temperatur im Sommer in Gasform über; auf die Hand gegoſſen, kocht er ſogleich und verſchwindet alsbald unter Kälteerzeugung. Schon durch die bloße Handwärme kann man ihn aus einer Retorte deſtilliren. Er entzündet ſich ſehr leicht und brennt mit gelber Flamme, ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen. Auf Lakmuspapier reagirt er nicht.

In einer verſchloſſenen Flaſche wird er nach einigen Tagen ſauer. Das Waſſer beſchleunigt merkwürdigerweiſe dieſe Zerſetzung.

Vom Waſſer wird er in geringer Menge aufgelöſt und dieſes riecht dann ſtark nach Reinettenäpfeln; zugleich wird ein anderer Antheil Aether zerſetzt und liefert Salpeterſäure, die im Waſſer aufgelöſt bleibt und Stickſtoffoxydgas, das fortgeht. Bringt man Salpeteräther mit Kaliſolution zuſammen, so erhält man in kurzer Zeit unterſalpetrigſaures Kali und regenerirten Alkohol. Thénard fand unter den ſowohl durch Waſſer als Aetzkali erzeugten Produkten der Zerſetzung ſtets auch eine namhafte Menge Eſſigſäure. Noch weiß man aber nicht, ob dieſe Säure als zufälliges Produkt zu betrachten iſt, das von etwas Eſſigäther herrührt, der im Salpeteräther aufgelöſt vorhanden iſt, oder ob derſelbe vielleicht bei der Zerſetzung des Letztern erſt entſtanden iſt. Es ſcheint außerdem, daß der durch Thénard angewandte Aether nicht durch Deſtillation gereinigt wurde, obſchon dieß das einzige Mittel iſt, um ihn von dem damit vorkommenden Eſſigäther zu trennen.

Das Ammoniak wirkt nicht darauf ein.

Der Salpeteräther iſt zuſammengeſetzt aus:

8 At. Kohlenſtoff	 306,1	oder	32,38
10 At. Waſſerſtoff	 62,5		6,60
2 At. Stickſtoff	 177,0		18,72
4 At. Sauerſtoff	 400,0		42,30
1 At. Salpeteräther	 945,6		100,00
1 At. Doppeltkohlenwaſſerſtoff	. 356,1		37,66
1 At. Unterſalpetrige Säure	. 477,0		50,44
2 At. Waſſer	 112,5		11,90
1 At. Salpeteräther	 945,6		100,00

Die Dichtigkeit ſeines Dampfes wurde gleich 2,627 gefunden, während man durch Berechnung die Zahl 2,606 erhält.

Oxaläther.

Syn. Kleeäther. Sauerkleeäther oder Naphtha. Aetheroxalſäure. Lat. Aether oxalicus. Franz. Éther oxalique.

Bergmann, deſſen opusc. I, 256. — Thénard, Mem. d'arcueil, II, 11. Bauhof, Schweigg. Journal XIX, 308. — Dumas u. Boullay, Poggend. Ann. XII, 430. Serullas, Pogg. Ann. XII, 624. — J. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. LIV, 225 u. Ann. der Pharm. X, 288. Liebig, Ann. d. Pharm. IX, 12. Mitſcherlich, Pogg. Ann. XXXII, 664.

3233. Der Oxaläther wurde ſchon von Bergman entdeckt, der ihn erhielt als er die Eigenſchaften der Sauerkleeſäure ſtudirte und ein gewiſſes Quantum dieſer Säure mit Alkohol deſtillirte. Er beobachtete in der Vorlage, nachdem die Deſtillation eine Zeitlang gedauert hatte, eine Flüſſigkeit, die an der Retorte ſtreifenartig ſich kondenſirte und aus welcher er durch Waſſer ein ſchweres Oel präzipitirte, welches er beſchrieb und das ſich, ſeinem Verhalten nach, weſentlich vom gewöhnlichen Aether unterſchied.

Später ſetzte Thénard die Exiſtenz des Oxaläthers ganz außer Zweifel und ſtellte ihn dar, indem er ein Gemenge von Oxalſäure, Alkohol und Schwefelſäure deſtillirte, und zwar bei ſo niedriger Temperatur, daß der Aether in der Retorte blieb.

Die Zuſammenſetzung und die Haupteigenſchaften die- ſes Körpers wurden von **Boullay** und **mir** in unſerer Abhandlung über die Aetherarten näher beſtimmt.

Man kann den Oxaläther auf verſchiedene Weiſe bereiten. Da die Sauerkleeſäure eine ſtarke Säure iſt, ſo beſitzt ſie nebſt einigen andern Pflanzenſäuren die Eigenſchaft, einen Aether zu bilden, wenn ſie mit Alkohol allein deſtillirt wird; allein das alſo erhaltene Aetherquantum iſt nur ſehr unbedeutend. Dagegen liefert das folgende Verfahren dieſen Körper in reichlicher Menge.

Man deſtillirt 1 Theil Alkohol, 1 Th. Oxalſäure oder auch Sauerkleeſalz mit 2 Th. Schwefelſäure. Anfangs geht Alkohol über, dann Schwefeläther, und endlich eine ölige Flüſſigkeit, welche ſich auf dem Boden der Vorlage anſammelt. Man kann die Deſtillation ſo weit treiben, daß die Retorte keinen Alkohol mehr enthält. Die letzten Produkte enthalten mehr Sauerkleeäther, und dieſer ſtellt ſich als ölige Flüſſigkeit dar. Man muß ihn von dem darauf ſchwimmenden Alkohol ſcheiden und dann in ein mit Waſſer gefülltes Glas gießen. Zuweilen ſchwimmt er auf dieſer Flüſſigkeit; allein in dem Maaße, als der damit gemengte Schwefeläther verdampft, fällt er in großen Tropfen auf den Boden des Gefäßes nieder. Giebt man nun entweder den Alkohol der Vorlage oder ein neues Quantum deſſelben in die Retorte, ſo erhält man beinahe ebenſoviel Oxaläther als das erſte Mal. Eine dritte Deſtillation würde noch etwas liefern, allein viel weniger. Nach Beendigung dieſer Operation muß man die weingeiſtigen Produkte mit Waſſer behandeln, wodurch Oxaläther abgeſchieden wird, den man zu dem vorhergewonnenen giebt.

Der alſo bereitete Aether iſt ſehr ſauer. Er enthält auch noch Waſſer, Alkohol und Schwefeläther. Um ihn zu reinigen, läßt man ihn mit pulveriſirter Bleiglätte ſo lange kochen, bis ſein Siedepunkt auf 184° geſtiegen iſt, auf welchem Punkte er feſtſtehen bleibt. Nimmt man dieſe Operation in einem Kolben mit kurzem Hals vor, ſo verflüchtigt ſich das Waſſer, der Schwefeläther und der Alkohol, die freie Säure aber bildet oxalſaures Blei, das ſich gleich dem

Glätteüberſchuß leicht durch Dekantiren abſondern läßt. Man gießt nun den Aether, der das Lackmuspapier nicht mehr röthen darf, in eine ganz trockne Retorte und deſtillirt ihn.

Der ſo bereitete Aether iſt ein ölartiges Liquidum von 1,0929 ſpez. Gew. bei 7,5°; er kocht zwiſchen 183 und 184° C. bei 0,76 Meter Barometerſtand und ſeine Spannkraft iſt ſehr gering. Er riecht aromatiſch, zeigt aber zuweilen einige Aehnlichkeit mit Knoblauch oder Phosphor. Im Alkohol oder Aether löſt er ſich in allen Verhältniſſen auf; ſelbſt das Waſſer löſt etwas davon auf. Er beſteht aus:

12 At. Kohlenſtoff	459,35	oder	49,7
10 At. Waſſerſtoff	62,50		6,5
4 At. Sauerſtoff	400,00		43,8
	921,85		100,0

Dieſe Zuſammenſetzung führt nach meiner Betrachtungsweiſe auf die rationelle Formel C^8H^8, C^4O^3, H^2O.

Die Dichtigkeit des Oxalätherdampfes wurde durch Verſuche beſtimmt zu 5,087, Die Rechnung aber giebt:

10 Vol. Waſſerſtoff	0,688
12 Vol. Kohlenſtoff	5,064
4 Vol. Sauerſtoff	4,410
	10,162

Dividirt man dieſe Zahl durch 2, ſo erhält man 5,081 was mit der durch Verſuche gefundenen ganz übereinſtimmt.

Die Art, wie die Elemente dieſes Aethers ſich verdichten, iſt ſehr merkwürdig. Der Dichtigkeit nach drückt jedes Aether-Molekul nur zwei Volume Dampf aus, während in den andern Aetherarten, welche der Doppeltkohlenwaſſerſtoff bildet, das Molekul vier Volume ausdrückt.

Der Oxaläther kann, wenn er trocken iſt, beliebig lang unverändert aufbewahrt werden; iſt Waſſer zugegeben, ſo zerſetzt er ſich ſchnell in Oxalſäure und Alkohol.

Die Alkalihydrate zerſetzen dieſen Aether leicht und verwandeln ſich in oxalſaure Salze. Die Baſis des Aethers bildet wieder Alkohol, indem ſie zwei Atome Waſſer abſorbirt, wie aus folgender Formel zu erſehen iſt:

$$C^8H^8, H^2O, C^4O^3 + KO, H^2O = KO, C^4O^3 + C^8H^8, H^4O^2$$

Hier drückt KO ein Atom Aetzkali aus. Eine konzentrirte Auflöſung dieſer Baſis bewirkt ſehr ſchnell dieſe Zerſetzung, durch deren genaueres Studium viel Licht über die Aetherbildungstheorie verbreitet worden iſt.

Das Ammoniak äußert auf den Oxaläther eine Wirkung, die ein hohes Intereſſe darbietet: dieſe Wirkung iſt verſchieden, je nachdem man entweder waſſerfreien Oxaläther mit trocknem Ammoniakgas oder denſelben Aether mit liquidem Ammoniak behandelt.

Oxamethan. (Oxaméthane).

Dumas u. Boullay, Ann. de Ch. et Ph. XXXVII, 21 u. Poggend. Ann. XII, 430. — J. Dumas, ebendaſ. LIV, 225 u. Ann. der Pharm. X, 292. — Liebig, Ann. der Pharm. IX, 13.

3234. Läßt man einen Strom mittelſt Kali getrocknetes Ammoniakgas durch waſſerfreien Oxaläther gehen, ſo erhitzt ſich die Flüſſigkeit ſtark, wird teigig und erſtarrt endlich ganz. Befindet ſich der Aether in einer tubulirten Retorte, ſo ſieht man an den Seiten deſſelben eine flüchtige Flüſſigkeit herabrinnen, welche nichts anderes als Alkohol iſt.

Um den Rückſtand zu reinigen, löſt man ihn in etwas kochendem Alkohol auf, filtrirt dann und läßt ihn durch Erkalten kryſtalliſiren. Man erhält dann ſchöne blättrige Kryſtalle von ſeidenartigem Perlmutterglanz.

Liebig giebt ein etwas abweichendes Verfahren zur Bereitung dieſer Subſtanz an. Er mengt Oxaläther mit einer Auflöſung von Ammoniak in Alkohol. Der Aether löſt ſich auf, und man erhält dann, wenn die Flüſſigkeit von ſelbſt abdunſtet, ſchöne blättrige Kryſtalle von dieſem neuen Stoffe.

Boullay und ich, wir haben dieſen Körper zuerſt in unſerer Abhandlung über die Aetherarten beſchrieben und in der letzten Zeit habe ich denſelben „Oxamethan" genannt.

Dieſe Subſtanz iſt farblos, ſchmelzbar und flüchtig; ſie löſt ſich im Alkohol auf und erhält ſich darin unverändert. Auch von kaltem Waſſer wird ſie aufgelöſt, aber in der Wärme zerſetzt ſie ſich, indem ein ſaures oxalſaures Ammoniak gebildet wird. Das Ammoniak verändert dieſelbe ſchnell unter Mitwirkung des Waſſers in Oxamid.

Das Oxamethan enthält:

C^8	306,2	oder	41,4
H^7	43,7		5,9
Az	88,5		11,9
O^5	300,0		40,8
	738,4		100,0

Dieſe Zuſammenſetzung giebt vollkommnen Aufſchluß über die Bildung dieſer Subſtanz. Ich nehme an, daß man wirklich zuſammenbringt:

1 At. Oxaläther $C^4 O^5, H^8 C^8, H^2 O$ und
½ At. Ammoniak $Az H^3$

ſo bilden dieſe beiden Körper durch ihre gegenſeitige Reaction die neue Verbindung $C^4 O^3, H^4 C^4, Az H^3$, und entbinden wird ſich $C^4 H^4, H^2 O$ oder Alkohol.

Das Ammoniak bildet alſo, indem es auf den Oxaläther reagirt, ein waſſerfreies Salz, das alle im Oxaläther vorhandene Säure und die Hälfte des Doppeltkohlenwaſſerſtoffs und Ammoniaks enthält, während die andere Hälfte des Doppeltkohlenwaſſerſtoffs ſich mit dem ganzen Waſſergehalt des Aethers verbindet und Alkohol bildet.

Behandelt man den Oxaläther durch flüſſiges Ammoniak, ſo wird in der Flüſſigkeit ein weißer fein pulveriger leichter Niederſchlag erzeugt. Dieſe Subſtanz, welche Bauhof zuerſt beobachtete, iſt vollkommen reines Oxamid, wie Liebig neuerdings bewieſen hat.

Man ſieht, indem man die untenſtehenden Formeln miteinander vergleicht, leicht ein, wie das Ammoniak unter dieſen Umſtänden wirken kann.

$C^4 O^3, C^8 H^8, H^2 O$ Oxaläther
$+ Az^2 H^6$ Ammoniak
bilden $C^4 O^2, Az^2 H^4$ Oxamid
und $C^8 H^8, H^4 O^2$ Alkohol.

Alſo erzeugt ein Atom Ammoniak, indem es auf Oxaläther reagirt, ein Atom Alkohol und ein Atom Oxamid.

Oxalweinſäure. (Acide oxalovinique).

Mitſcherlich, Pogg. Ann. XXXII, 664.

3235. Mitſcherlich erhielt dieſe Säure neuerdings und unterſuchte ſie hinreichend genau, ſo daß ihre Natur näher beſtimmt werden konnte. Meiner Ueberzeugung nach aber muß dieſer Gegenſtand aufs Neue wieder unterſucht werden, denn beſonders die Wirkung des Ammoniaks auf dieſe Körper iſt durchaus noch nicht vollkommen aufgeklärt.

Man löſt den Oxaläther in waſſerfreiem Alkohol auf und fügt zur Auflöſung Aetzkali, welches zuvor im abſoluten Alkohol aufgelöſt worden, und zwar genau ſo viel, als zur Sättigung der Hälfte im Aether erhaltenen Säure erforderlich iſt. Es fällt nun bald ein ſchuppig kryſtalliniſches, im abſoluten Alkohol faſt unlösliches Salz nieder, welches oxalweinſaures Kali iſt. Im Waſſer löſt es ſich leicht auf, aus dieſer Auflöſung kryſtalliſirt es jedoch ſchwierig.

Ein Ueberſchuß einer oxydirten Baſis verwandelt dieſes Salz in ein Oxalat und Alkohol, gerade wie der Oxaläther ſelbſt dadurch in ein oxalſaures Salz und Alkohol verwandelt wird, wovon bereits oben die Rede war.

Das oxalweinſaure Kali verändert ſich bei 100° nicht. Es enthält ein Atom neutrales Kalioxalat und ein Atom Oxaläther

$$KO, C^4 O^3 + H^8 C^8, C^4 O^3, H^2 O$$

und kein Kryſtallwaſſer, was ſich von ſelbſt aus den Umſtänden ergiebt, unter welchen es gebildet wird.

Man bereitet die Oxalweinſäure, indem man oxalweinſaures Kali in ſchwachem Weingeiſt auflöſt; dadurch ſcheidet ſich zuweilen etwas oxalſaures Kali ab, welches man auf einem Filter ſammelt. Die gereinigte Flüſſigkeit ſetzt nun, wenn man Schwefelſäure nach und nach zutröpfelt, Kaliſulphat ab und das Bioxalat des Kohlenwaſſerſtoffs oder die Oxalweinſäure wird frei.

Dieſe zerſetzt die Carbonate des Baryts oder Kalks und bildet damit lösliche oxalweinſaure Salze, welche kryſtalliſiren können, wenn ſie bis zur Syrupkonſiſtenz abgeraucht werden. Aus dem oxalweinſauren Baryt kann ſehr leicht die Oxalweinſäure dargeſtellt werden.

Mehrere Baſen, wie z. B. das Kupferoxyd zerſetzen dieſe Säure und bilden oxalſaure Salze damit. Derſelbe

Fall findet ſtatt, wenn man das oxalweinſaure Kali mit ſchwefelſaurem Kupfer, Mangan, Kobalt, Zink oder eſſigſaurem Blei digerirt; es bilden ſich dann Oxalate dieſer Baſen. Auch wenn man das oxalweinſaure Kali mit Kalkſalzen kochen läßt, findet eine Zerſetzung ſtatt und Kalkoxalat wird gebildet.

Konzentrirt man eine Auflöſung von Oxalweinſäure entweder unter dem Rezipienten der Luftpumpe oder im Marienbad, ſo erhält man als Rückſtand reine Oxalſäure und die Oxalweinſäure verſchwindet gänzlich.

Löſt man Oxaläther im Alkohol auf, und giebt nach und nach Ammoniak hinzu, bis ſich etwas Oxamid bildet, das ſich als weißes Pulver abſondert, ſo liefert die alſo bereitete Flüſſigkeit beim Abdampfen voluminöſe Kryſtalle einer neuen Subſtanz, welche nicht wie das oxalweinſaure Kali durch eſſigſaures Blei zerſetzt wird.

Nach Mitſcherlich wird die Zuſammenſetzung dieſer neuen Subſtanz durch die Formel $C^{12} H^9 Az^2 O^2$ ausgedrückt; allein es iſt ſchwierig einzuſehen, wie ſich *eine ſolche* Verbindung hat bilden können.

Verhält es ſich aber wirklich alſo damit, ſo würde dieſer neue Körper doch nicht Oxamethan ſeyn, obſchon er ſich unter ganz ähnlichen Umſtänden wie dieſer bildet. Es wäre ſonach eine comparative Unterſuchung beider Körper ſehr wünſchenswerth.

Ameiſenäther. (Éther formique).

Buchholz, Crell n. Entd. VI, 55. Gehlen, Schweigg. J. IV, 18. Doebereiner, ebendaſ. XXXVIII, 362 u. Ann. der Pharm. III, 141.

3236. Der Ameiſenäther wurde 1777 von Arvidſon zuerſt dargeſtellt; ſpäter haben Bucholz, Gehlen, und Doebereiner dieſen Körper genauer unterſucht und ſeine Eigenſchaften beſchrieben.

Der Ameiſenäther kann auf verſchiedene Weiſe bereitet werden. Bucholz digerirte mehrere Tage lang ein Gemenge von gleichen Theilen Ameiſenſäure und ſtarkem Alkohol, deſtillirte die Hälfte der Flüſſigkeit und wuſch den erhaltenen Aether mit Waſſer, um den Alkohol davon abzuſcheiden.

Gehlen deſtillirte ein Gemenge vom waſſerfreiem Alkohol und konzentrirter Ameiſenſäure bis zur Trockne und wiederholte die Deſtillation mit dem erhaltenen Produkt, bis dieß zur Hälfte übergegangen war; er ſchied nachher den Aether vom Alkohol mittelſt einer verdünnten Kaliauflöſung, und ſchaffte das Waſſer fort, indem er ihn mit Chlorcalcium digerirte.

Doebereiner gab neuerdings folgendes Verfahren an bei Gelegenheit der Bereitung der Ameiſenſäure aus Zucker, Schwefelſäure und Manganüberoxyd (2993.)

Man ſättigt die hierdurch erhaltene Ameiſenſäure mit kohlenſaurem Natron, dampft dann die Salzauflöſung bis zur Trockne ab und deſtillirt ſieben Theile des trocknen pulveriſirten Salzes mit zehn Theilen konzentrirter Schwefelſäure und ſechs Theilen abſoluten Alkohols. Der ſich bildende Ameiſenäther muß mit etwas kalzinirter Magneſia geſchüttelt werden, um ihn von der noch vorhandenen Säure zu befreien; der Alkohol wird dagegen durch Schütteln mit etwas Waſſer weggeſchafft und endlich ſcheidet man wiederum das Waſſer und die letzten Spuren vom Alkohol ab, indem man die Flüſſigkeit mit Chlorcalcium in Berührung bringt.

Der Ameiſenäther iſt farblos und riecht ſtark nach Pfirſichkernen; anfangs ſchmeckt er faſt ſo wie er riecht, zugleich aber auch etwas nach Ameiſen. Nach Gehlen wiegt er bei 18° 0,915. Er kocht bei 56° C. unter einem Luftdruck von 0,76 Meter. Ein Theil Ameiſenäther löſt ſich in 9 Th. Waſſer bei 18° auf; dieſe Auflöſung wird ſauer und enthält Alkohol und Ameiſenſäure. Das Kali beſchleunigt dieſe Zerſetzung. Der Ameiſenäther iſt zuſammengeſetzt aus

12 At. Kohlenſtoff	459,10	49,15
12 At. Waſſerſtoff	75,00	8,03
4 At. Sauerſtoff	400,00	42,82
	934,10	100,00

Dieſe Formel zerfällt in die folgende:

$$C^4 H^2 O^3, C^8 H^8, H^2 O.$$

Es wurde bereits oben erwähnt, daß das eſſigſaure Methylen mit dem Ameiſenäther iſomeriſch iſt. Ich bemerke

außerdem noch, daß derſelbe noch wenig unterſucht und ſchlecht analyſirt worden, und daß er daher aufs Neue einer Unterſuchung unterworfen werden muß, und zwar um ſo mehr als ſeine phyſikaliſchen Eigenſchaften, mit denen des ihm iſomeren Körpers identiſch zu ſeyn ſcheinen.

Oxychlorkohlenſaurer Aether. (Éther oxychlorocarbonique).

J. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. LIV, 225.

3237. Man erhält dieſen Aether, wenn man abſoluten Alkohol mit Oxychlorkohlenſäure zuſammen bringt. Ein ziemliches Quantum kann man bereiten, indem man in einem 15 Liter haltenden Ballon, der mit oxychlorkohlenſaurem Gas gefüllt iſt, das vorher auf gewöhnliche Weiſe unter Beobachtung der nöthigen Vorſichtsmaaßregeln bereitet worden *), 30 Grammen abſoluten Alkohols gießt. Dieſer erhitzt ſich dann ſogleich und nimmt eine Bernſteinfarbe an. Man ſchüttelt die Flüſſigkeit im Ballon und wenn die Reaction beendigt iſt, läßt man Luft hinein, um das verſchwundene Gas zu erſetzen. Nach einer Viertelſtunde zieht man die Flüſſigkeit aus dem Ballon und giebt ungefähr ſein Volum deſtil-

*) Die Nothwendigkeit, in der ich mich befand, große Mengen dieſes Gaſes zu bereiten, hat mich auf eine vereinfachte Bereitungsart deſſelben geführt, die ich hier beſchreiben will.

Ich habe gefunden, daß das direkte Sonnenlicht, zu deſſen Bildung nicht unmittelbar nöthig iſt, ſondern daß die mit einem Gemenge aus gleichen Volumen Chlor und Kohlenoxydgas gefüllten Ballons ſich vollkommen bei gewöhnlichem Tageslicht unter Bildung von Chlorkohlenſäure entfärben. Das Sonnenlicht beſchleunigt dieſe Bildung nur.

Ich ſuchte die Ballons leichter auszutrocknen, indem ich die harzigen Kitte vermied, welche unter dieſen Umſtänden ſtets große Nachtheile darbieten, wegen des Alkohols, den man anwenden muß. Durch Anwendung von Kautſchuck umgeht man dieſe Unannehmlichkeit gänzlich. Man wählt irgend einen wohl ausgetrockneten Ballon und nimmt einen Hahn, an welchem man den Hals einer Kautſchuckflaſche feſt bindet, deren Bauch offen iſt, um den Hals des Ballons aufnehmen zu können, über welchen man den Kautſchuckbeutel ganz feſt ſpannt. Mittelſt eines Bleirings, der genau auf die Mündung des Ballons paßt, und der die Hahnöffnung durchläßt, erhält man den Kautſchuckbeutel offen und verhindert zugleich, daß er durch den Druck der Luft, wenn man den Ballon leer pumpt, nicht platt gedrückt wird.

lirtes Waſſer hinzu. Es bilden ſich nun ſogleich zwei Schichten: die eine iſt ſchwer, hat ein ölähnliches Anſehen und gleicht dem Oxaläther; die andere leichtere und wäßrige Schicht enthält viel freie Kohlenſäure.

Das ölige Produkt, welches mit einem kleinen Stechheber (pipette) abgezogen und über Chlorcalcium und Bleiglätte im Marienbad rektifizirt worden, beſitzt folgende Eigenſchaften:

Es iſt ein ſehr flüſſiges, farbloſes Liquidum, welches nicht auf Lakmus reagirt, und bei 94° C. kocht, wenn der Barometerſtand 0,773 iſt; ſeine Dichtigkeit iſt 1,133 bei 15° C. Es brennt mit grüner Flamme. Sein Geruch iſt ziemlich angenehm, wenn es mit viel Luft gemengt iſt, erſtickend dagegen und im hohen Grad Thränen erregend wirkt der reine oder faſt reine Dampf deſſelben. Dieſer beſteht aus:

Ch^2	— 442,6	oder	32,4
O^4	— 400,0		29,4
C^{12}	— 459,1		33,6
H^{10}	— 62,5		4,6
	1364,2		100,0

Dieſe Formel läßt ſich auch in folgende umwandeln:

$$C^4\,O^3\,Ch^2 + C^8\,H^8 + H^2\,O$$

wodurch ein zuſammengeſetzter Aether ausgedrückt wird, der eine neue Säure enthält.

Die Dichtigkeit ſeines Dampfes iſt 3,82. Durch Rechnung erhält man:

C^{12}	5,059
H^{10}	0,688
O^4	4,410
Ch^2	4,880
	15,037

Dividirt man dieſe Zahl durch 4, ſo erhält man die Zahl 3,759, welche theils mit dem Verſuch, theils mit der Art das Molekul der meiſten Aether zu theilen, ziemlich genau übereinſtimmt.

Die Reaction, durch welche dieſer Aether gebildet wird, iſt leicht zu erklären: vier Volume chlorkohlenſaures Gas reagiren auf vier Volume Alkoholdampf, zerſetzen die Hälfte des

darin enthaltenen Waſſers, bilden vier Volume Salzſäure und zugleich den neuen Aether. Man kann dieſe Reaction leicht durch folgende Formel darſtellen.

$Ch^4 C^4 O^2$ Chlorkohlenſäure
$+ C^8 H^8, H^4 O^2$ Alkohol

erzeugen $C^4 O^3 Ch^2 H^8 C^8, H^2 O$ oder oxychlorkohlenſauren Aether und $Ch^2 H^2$ oder Salzſäure.

Ein Blick auf die Formel dieſes Aethers lehrt uns, daß er eine neue Säure enthält, die nicht die gewöhnliche Chlorkohlenſäure iſt.

Die eine wird durch $Ch^4 C^4 O^2$ ausgedrückt, während in der Säure des Aethers ein Aequivalent Chlor durch ein Aequivalent Sauerſtoff erſetzt wird, weil ihre Formel $Ch^2 C^4 O^3$ iſt. Dieſe Säure enthält wie die vorige das Chlor, den Kohlenſtoff und Sauerſtoff in ſolchem Verhältniß, daß, wenn das Chlor durch Sauerſtoff erſetzt würde, man Kohlenſäure erhielte.

Weiter unten bei Benzoeäther werden wir ſehen, daß man dieſe Verbindung erhält, wenn man Chlorbenzoyl auf Alkohol wirken läßt. Es bildet ſich dann Salzſäure und Benzoeäther. Zwiſchen dieſer Reaction und der oben erwähnten exiſtirt gewiß eine Analogie, gerade wie eine ſolche zwiſchen dem Chlorkohlenoxyd und dem Chlorbenzoyl vorhanden iſt. Bemerkt muß aber werden, daß bei der Bildung des Benzoeäthers alles Chlor ſich in Salzſäure verwandelt, während hierbei nur die Hälfte Chlor dieſe Verbindung bildet, die andere Hälfte aber im Aether bleibt.

Urethan. (Uréthane.)

J. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. LIV, 225. u. Ann. d. Pharm. X, 284.

3238. Wenn flüſſiges und konzentrirtes Ammoniak mit oxychlorkohlenſaurem Aether zuſammen kommt, ſo findet eine ſo lebhafte Reaction ſtatt, daß das Gemenge zu kochen anfängt und zuweilen eine Art Explosion erfolgt. Iſt das Ammoniak im Ueberſchuß vorhanden, ſo verſchwindet aller Aether. Es bildet ſich ſalzſaures Ammoniak und eine neue Subſtanz, das Urethan, welches ſeinen Eigenſchaften und ſeiner Miſchung nach derjenigen Subſtanz ſich nähert, welche durch

Einwirkung des waſſerfreien Ammoniaks auf den Oxaläther entſteht. Hier aber wirkt das Ammoniak ganz gleich, ſey es waſſerfrei oder in Auflöſung, während es bei dem Oxaläther in beiden Fällen ganz verſchiedene Produkte giebt.

Um das Urethan darzuſtellen, muß man das aus der gegenſeitigen Reaction beider Körper hervorgegangene Produkt im luftleeren Raum bis zur Trockne abdampfen. Man bringt es in eine wohl ausgetrocknete Retorte und deſtillirt nun in einem erhitzten Oelbad. Die neue Subſtanz geht dann als farbloſes Liquidum über, das zu einer blättrigen perlmutterglänzenden Maſſe erſtarrt, welche dem Wallrath ähnlich iſt. Trübt die wäßrige Auflöſung dieſer Subſtanz die Silberſalze noch, ſo wird zu einer neuen Deſtillation geſchritten, wobei die Temperatur nicht hoch ſeyn darf, und nun erhält man ein reines Produkt. In der Retorte bleibt ein Ammoniakſalz zurück.

Das Urethan iſt eine weiße Subſtanz, welche noch unter 100° ſchmilzt, und unverändert bei ungefähr 180° überdeſtillirt, wenn ſie waſſerfrei iſt. Enthält ſie Waſſer, ſo zerſetzt ſich ein Theil und liefert viel Ammoniak. Sie iſt ſowohl im kalten als heißen Waſſer leicht löslich, trübt die Silberſalze nicht und reagirt ganz neutral. Im Alkohol und ſelbſt im waſſerfreien löſt ſie ſich ſehr leicht auf.

Die Neigung dieſer Subſtanz zu kryſtalliſiren, iſt ſo groß, daß einige Tropfen Auflöſung der freiwilligen Verdunſtung überlaſſen, ſtets große dünne Kryſtalle bilden, welche vollkommen durchſichtig ſind. Das Urethan beſteht aus:

C^6	329,56	oder	40,8
Az	88,50		15,7
H^7	43,75		7,7
O^2	200,00		35,8
	661,81		100,0

Die Dichtigkeit ſeines Dampfes wurde durch Verſuche gefunden und iſt 3,14. Die Rechnung giebt:

C^{12}	5,059
Az^2	1,953
H^{14}	0,963
O^4	4,410
	12,385

und wenn man dieſe Summe wie gewöhnlich mit 4 dividirt, ſo erhält man 3,096, welche Zahl mit der durch den Verſuch gefundenen ziemlich genau übereinſtimmt.

Das Urethan kann durch die Formel $C^4 O^4$, $H^8 C^8$, $Az^2 H^6$ ausgedrückt und folglich auch als ein Doppelcarbonat von Ammoniak und Kohlenwaſſerſtoff betrachtet werden.

Es leuchtet ein, daß man dieſe Verbindung mit dem ſchwefelweinſauren Ammoniak vergleichen, und dann als ein kohlenweinſaures Ammoniak betrachten kann, wenn man nämlich annimmt, daß der doppeltkohlenſaure Kohlenwaſſerſtoff $C^4 H^4$, $H^8 C^8$ die Rolle einer Säure ſpielt.

Man kann ſich daſſelbe als waſſerfreies milchſaures Ammoniak $C^{12} H^8 C^4$, $Az^2 H^6$ denken. Ich habe zwar beide Produkte mit einander verglichen, aber keine Aehnlichkeit zwiſchen denſelben gefunden.

Endlich kann man daſſelbe noch als eine Verbindung von gleichen Atomen Kohlenäther und Harnſtoff betrachten, und dann erhält man die Formel:

$$C^2 O^2, H^8 C^8, H^2 O + C^2 O, Az^2 H^4.$$

auf welche ſich auch der Name Urethan bezieht, den ich dieſem Produkt gab.

Eſſigäther.

Syn. Eſſignaphtha. Lat. Aether aceticus. Naphtha aceti. Franz. Éther acitique.

Lauraguais, Journ des Savans, 1756. 324. — Bucholz, Taſchenb. f. Scheidek. 1780, 7. u. Gehlen n. a. Journ. f. Ch. VI, 574 — Voigt, Taſchenb. f. Sch. 1781, 5. 1782, 4. 1784, 184. — Scheele, Crell Ann. 1784, 2, 342. — Pelletier, Scherer J. VI, 438. — Chenevix, Gilberts Ann. XXXII, 192. — Hermbſtädt, deſſen phyſ. chem. Verſuche I, 152. — Henry, Gehlen J. f. Ch. u. Ph. I, 120. — Thenard, ebendaſ. IV, 36. — Boullay, ebendaſ. IV, 42. u. Gilb. Ann. XLIV, 285. — Guibourt J. de Pharm. III, 417. — Duflos, Trommsdorff n. J. der Pharm. VI, 1, 307. u. VI, 2, 136. — Dumas und Boullay Ann. de Ch. et Ph. XXXVII 21. u. Pogg. Ann. XII, 430. Bouillon-Lagrange, ebendaſ. XII, 109. — Liebig, Ann. d. Pharm. V, 34. — Scharlau, Pharm. Centrabl. III, 871. — Pfaff, Ann. de Ch. et Ph. XXXXII, 221.

3239. Der Graf de Lauraguais ſtellte dieſen Körper 1759 zuerſt dar, als er durch Deſtillation eines Gemenges von Eſſigſäure und Alkohol einen Aether von eigenthümlicher Beſchaffenheit erhielt.

Man hat viele Vorſchriften zur Bereitung des Eſſigäthers, aber alle bekannten Verfahrungsarten laſſen ſich auf drei Hauptmethoden reduziren, die wir nun nacheinander beſchreiben wollen.

Das älteſte bekannte Verfahren iſt auch das einfachſte und beſteht darin, daß man ein Gemenge von gleichen Gewichtstheilen konzentrirter Eſſigſäure und reinem Alkohol deſtillirt. Wenn zwei Drittel des Produktes in den Rezipienten übergegangen ſind, ſo giebt man ſie wieder in die Retorte zurück und deſtillirt aufs Neue, dann recohobirt man noch einmal und fährt damit ſo lange fort, bis die Deſtillation zwölf bis fünfzehn Mal wiederholt worden. Man erhält ſonach eine gewiſſe Menge Eſſigäther gemengt mit freier Eſſigſäure und Alkohol, welche beide aber, wie ich ſogleich angeben werde, vollſtändig weggeſchafft werden können. Dieſes Verfahren wird ſelten angewendet, denn es iſt langwierig, mühſam und koſtſpielig, allein man erhält dadurch einen ſehr reinen Aether, der keine Spur von Schwefeläther enthält.

Gewöhnlich wendet man das folgende Verfahren an, welches von Scheele angedeutet und von Thenard aufs Neue vorgeſchlagen wurde.

Man nimmt 100 Th. rektifizirten Alkohol, 63 Th. konzentrirte Eſſigſäure und 17 Th. käufliche Schwefelſäure. Das Gemenge wird wie gewöhnlich vorſichtig bereitet, dann in eine Retorte gegoſſen, welche man mit Vorſtoß und einer tubulirten Vorlage verſieht, die ſorgfältig kühl gehalten wird. Man erhitzt nun die Retorte mit einigen glühenden Kohlen, und bringt dadurch die Flüſſigkeit bald zum Kochen; ſobald ungefähr 125 Theile übergegangen ſind, unterbricht man die Deſtillation. Das erhaltene Produkt iſt dann beinahe rein.

Man kann auch folgende Miſchung nehmen, nämlich 1 Th. Schwefelſäure, 4 Th. Eſſigſäure und 6 Th. Alkohol.

Bereitet man Eſſigäther in beträchtlicher Menge, ſo läßt ſich äußerſt vortheilhaft der Apparat anwenden, den man in den Apotheken zur Bereitung des Schwefeläthers gebraucht.

Man erhält mittelſt dieſer verſchiedenen Proportionen eine ziemlich reichliche Menge eines ätherartigen Produktes, welches Alkohol und Eſſigſäure aufgelöſt enthält. Einige Chemiker ſind der Meinung, daß man, ſo oft Schwefelſäure angewendet wird um die Bildung des Eſſigäthers zu erleichtern, man unmöglich verhindern kann, daß ſich etwas Schwefeläther erzeugt, den man nachher auf keine Weiſe wieder vom Eſſigäther trennen kann, welchen man rein zu erhalten ſucht.

Dieſe Meinung iſt jedoch nach Thenard und Guibourt nicht gegründet und das ätheriſche Produkt enthält nicht die geringſte Spur von Schwefeläther.

Das dritte Verfahren zur Darſtellung des Eſſigäthers beſteht endlich darin, daß man ein Gemenge von Schwefelſäure und Alkohol mit einem eſſigſauren Salze miſcht und der Deſtillation unterwirft.

Bucholz ſchlägt vor, ein Gemenge von 16 Th. eſſigſaurem Blei, 9 Th. Alkohol und 6 Th. konzentrirter Schwefelſäure zu deſtilliren.

Nach Thenard erhält man auf wohlfeilem Wege einen ſehr reinen Aether, wenn man ein Gemenge von 3 Th. eſſigſaurem Kali, 3 Th. abſoluten Alkohol und 2 Th. konzentrirter Schwefelſäure bis zur Trockne deſtillirt. Man miſcht das Produkt mit einem Fünftel konzentrirter Schwefelſäure und erhält dann durch eine vorſichtige langſame Deſtillation ebenſo viel Aether, als man Alkohol angewendet hat. Statt des eſſigſauren Kalis kann man auch andere Acetate nehmen, wie z. B. eſſigſaures Kupfer, Natron 2c.; dann aber muß man Alkohol und Schwefelſäure in anderem Verhältniß nehmen.

Hat man den Eſſigäther nach einem der oben beſchriebenen Methoden dargeſtellt, ſo muß er ſtets gereinigt werden, denn er enthält immer eine beträchtliche Menge Alkohol aufgelöſt, den man nicht durch bloßes Waſchen mit Waſſer wegſchaffen kann; er reagirt auch außerdem ſtets ſauer.

Man kann jedoch die überſchüſſige Säure ſehr leicht mittelſt Kreide oder eines andern Carbonates enfernen. Ganz anders verhält es ſich mit dem Alkohol, den man früherhin nur äußerſt ſchwierig wegſchaffen konnte. Man wuſch den Aether abwechſelnd mit Waſſer und deſtillirte ihn mit Chlorcalcium, allein durch die vielfach wiederholten Operationen ging immer viel Aether verloren; jetzt aber weiß man, daß das Chlorcalcium in der Kälte ſich alles im Aether aufgelöſten Alkohols bemächtigt, und es iſt nun die Reinigung ſehr leicht, wenn man den durch raſches Schütteln mit einer alkaliſchen Auflöſung gänzlich vom Säureüberſchuß befreiten Aether eine Zeit lang mit gepulverten Chlorcalcium in Berührung läßt. Zuerſt zerfließt das Chlorcalcium und der gereinigte Eſſigäther ſchwimmt dann auf demſelben. Man bringt nun dieſe Flüſſigkeit in ein anderes Gefäß, welches trocknes Chlorcalcium enthält und wiederholt dieſe Operation ſo oft als das Chlorcalcium noch feucht wird.

3240. Der reine Eſſigäther kocht bei 74° C. unter einem Drucke von 0,76; er iſt leichter als Waſſer, riecht angenehm ätheriſch und erinnert dabei ſchwach an den Geruch von Eſſigſäure. Er brennt mit gelblich weißer Flamme. Iſt er waſſerfrei, ſo verändert er ſich nicht; enthält er aber Waſſer, ſo zerſetzt er ſich nach und nach in Eſſigſäure und Alkohol. Bei 17° löſt das Waſſer ungefähr das Siebentel ſeines Volums auf, ohne jedoch ſauer zu werden. Dagegen wird der Eſſigäther ziemlich ſchnell durch eine alkaliſche Auflöſung zerſetzt und gibt dann ein eſſigſaures Salz und Alkohol. Das waſſerfreie Ammoniak reagirt nicht auf ihn.

Er beſteht aus:

16 At. Kohlenſtoff	612,15	oder	55,05
16 At. Waſſerſtoff	100,00		8,99
4 At. Sauerſtoff	400,00		35,96
1 At. Eſſigäther	1112,15		100,00

1 At. Doppeltkohlenwaſſerſtoff	356,10	oder	32,02
1 At. Eſſigſäure	643,55		57,86
2 At. Waſſer	112,50		10,12
1 At. Eſſigäther	1112,15		100,00

Die Dichtigkeit ſeines Dampfes wurde durch Verſuche gleich 3,067 gefunden. Die Rechnung gibt:

16 Vol. Kohlenſtoff	6,750
16 Vol. Waſſerſtoff	1,100
4 Vol. Sauerſtoff	4,410
	12,260

Dividirt man dieſe Zahl durch 4, ſo erhält man 3,065, welche ganz mit der durch das Experiment erhaltenen Zahl übereinſtimmt.

Der Eſſigäther wird unter mancherlei Umſtänden zufällig erzeugt. So hat man denſelben z. B. in den Deſtillationsprodukten des Weineſſigs und in denen der Gährung gefunden; daß er unter dieſen Umſtänden vorhanden iſt, läßt ſich leicht erklären, weil nach Boullay der Eſſigäther ſich in der Kälte ſchon durch den bloßen Kontakt des Alkohols mit der Eſſigſäure bildet. So oft man auf irgend eine Weiſe Alkohol in Eſſigſäure verwandelt oder vielmehr jedesmal, wenn Alkohol ſich in Gegenwart eines oxydirenden Körpers befindet, nimmt man auch die Bildung einer gewiſſen Menge Eſſigäther wahr.

So enthält z. B. bei der Bereitung des Körpers, den ich unter dem Namen Chloralkoholöl beſchrieben habe, der Alkohol zu einem gewiſſen Zeitpunkt eine große Menge Eſſigäther, der ſich leicht von den übrigen Produkten ſcheiden läßt. Nach Löwig entſteht derſelbe auch, wenn Brom auf Alkohol und auf Schwefeläther reagirt.

In den Apotheken, wo man alkoholiſche Auflöſungen an offner Luft und bei verſchiedenen oxydirenden Stoffen aufbewahrt, hat man ſeine Gegenwart ſehr oft nachgewieſen. So hat Planche gezeigt, daß er ſich in der Flüſſigkeit bildet, welche aus ſalpeterſaurem Kali, Campher und Alkohol zuſammengeſetzt iſt.

Leitet man Kohlenſäure in eine alkoholiſche Auflöſung von eſſigſaurem Kali, ſo erzeugt ſich doppeltkohlenſaures Kali und Eſſigäther nach Pelouze, dem wir ſehr intereſſante Beobachtungen über die gegenſeitige Einwirkung der Säuren und Salze unter dem Einfluſſe verſchiedener Auflöſungsmittel verdanken. In dem erwähnten Falle zerſetzt die

Kohlenſäure das eſſigſaure Kali, das im Alkohol auflöslich iſt, weil ſich doppeltkohlenſaures Kali bilden kann, das von dieſem Auflöſungsmittel nicht aufgenommen wird. In dem Momente des Entſtehens verwandelt hier die Eſſigſäure ſchon bei gewöhnlicher Temperatur den Alkohol in Aether, wodurch die Reaction ein beſonderes Intereſſe darbietet.

Endlich bildet ſich auch Eſſigäther, wenn man die Flüſſigkeit der holländiſchen Chemiker der gleichzeitigen Einwirkung des Waſſers und des Sonnenlichts ausſetzt. Dabei erzeugt ſich zugleich auch Salzſäure.

Acetal. (Acétal).

Liebig, Ann. der Pharmac. XIV, 155. u. Poggend. Ann. XXXVI, 298.

3241. Als Doebereiner die Wirkung des Platinſchwarzes auf Alkohol unter gleichzeitiger Einwirkung der Luft ſtudirte, entdeckte er eine neue Subſtanz, welche Liebig analyſirte. Der letztere Chemiker betrachtet dieſe als einen dreifach baſiſchen Eſſigäther, wonach ſie offenbar dem Eſſigäther zur Seite zu ſtellen wäre. Da ich nicht ſelbſt dieſe Reaction ſtudirt habe, ſo führe ich hier die Reſultate mit einigem Mistrauen auf, denn man ſchenkte bei dieſer Unterſuchung den wichtigen Folgerungen, zu welchen die Zuſammenſetzung des Acetals zu führen ſchien, nicht die nöthige Arfmerkſamkeit.

Das Acetal iſt farblos und leicht flüſſig wie Aether. Es riecht faſt wie Salpeteräther. Sein ſpez. Gewicht iſt 0,842 bei 21° C. Es kocht bei 75°, wenn das Barometer auf 0,750 Meter ſteht. Mit Alkohol und Aether miſcht es ſich. Das Waſſer löſt ein Sechſtel ſeines Volums davon auf. Es iſt leicht entzündlich und brennt mit hellglänzender Flamme. Durch Zuſatz von Aetzkali oder noch beſſer durch Schwefelſäure verwandelt es ſich in ein gelbes Harz. Das Platinſchwarz verwandelt es unter Mitwirkung der Luft in Eſſigſäure.

Man erhält das Acetal, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur den Alkoholdampf mittelſt Platinſchwarz oxydirt. Zu dem Endzweck bringt man auf eine Untertaſſe, die Alko-

hol von 60—80 Proz. Gehalt enthält, ein kleines Geſtelle, auf welches man einige Linien über der Oberfläche der Flüſſigkeit mehrere Uhrgläſer ſetzt, welche ſchwach mit Waſſer befeuchtetes Platinſchwarz enthalten. Das Ganze wird mit einer Glasglocke bedeckt, welche oben offen iſt; der untere Rand der Glocke ſteht auf der Untertaſſe, damit die ſich verdichtenden Dämpfe an den Wänden herabrinnen und in den Alkohol fallen.

Man läßt dieſen Apparat an einem nicht zu kühlen Orte ſo lange ſtehen, bis der Alkohol ganz ſauer geworden. Nach Verlauf dieſer Zeit deſtillirt man ihn über kohlenſauren Kalk und giebt zu dem Deſtillationsprodukte Chlorkalkpulver, welches eine namhafte Menge Acetal abſcheidet. Durch Rektifiziren über Chlorcalcium erhält man es rein.

Läßt man das Platinſchwarz länger auf den Alkohol wirken, ſo verwandelt es ihn gänzlich in Eſſigſäure.

Bringt man Acetal mit einer weingeiſtigen Kaliauflöſung zuſammen, ſo erleidet daſſelbe nur dann eine Veränderung, wenn es mit der Luft in Berührung iſt: es abſorbirt den Sauerſtoff derſelben und bildet eine braune Subſtanz.

Das Acetal im Kontakt mit Chlorcalcium macht dieſes nur dann feucht, wenn es Alkohol enthält; ſo bald es jenes nicht mehr merklich befeuchtet, ſo zeigt es bei der Analyſe einen Gehalt von

Kohlenſtoff	59,7
Waſſerſtoff	11,3
Sauerſtoff	29,0
	100,0

Dieß giebt die Formel $C^{16} H^{18} O^{3}$, die man auch in andere Formeln verwandeln kann, wie z. B. in $O^{32} H^{36} O^{6}$, aus der man wiederum die Formel $C^{8} H^{6} O^{3} + C^{24} H^{24}, + H^{6} O^{3}$ erhalten kann, wodurch ein dreifach baſiſcher Eſſigäther ausgedrückt iſt.

Ehe man eine ſolche Verbindung annehmen kann, müßte man ſich erſt die Gewißheit verſchaffen, daß dieſer Körper Eſſigſäure enthält, und daß ſich unter dem Einfluſſe von Aetzalkalien aus demſelben wieder Alkohol erzeugen kann; ferner daß die Dichtigkeit ſeines Dampfes mit dieſer Formel über-

einſtimmt, und daß ſie ſich beſtändig und mit jeder Art Alko-hol bildet.

Noch giebt es viel zu thun, ſowohl in Beziehung auf dieſen Gegenſtand als auch hinſichtlich der Produkte, welche durch die Reaction der Schwefelſäure auf den Alkohol unter dem Einfluſſe oxydirender Körper, wie z. B. des Mangan-überoxyds, der Chromſäure ꝛc. erzeugt werden.

Benzoeäther.

Syn. Benzoenaphtha. Éther benzoique.

Scheele, deſſen Opusc. II, 141. Thenard, Mém d'arcueil II, 8. Dumas und Boullay, Poggend. Ann. XII, 435. — Liebig und Wöhler ebendaſ. XXVI, 472.

3242. Die Entdeckung dieſes Aethers verdanken wir Scheele, der ihn aus einem Gemenge von 1 Th. Benzoe-ſäure, 3 Th. Alkohol und 1½ Th. Salzſäure mittelſt Deſtil-lation zuerſt bereitete.

Thenard hat ſpäter folgendes Verfahren angegeben: Man läßt ein Gemiſch aus 4 Alkohol, 1 Salzſäure und 2 Benzoeſäure einige Zeit lang kochen. Sobald die Hälfte der Flüſſigkeit überdeſtillirt iſt, rekohobirt man und wieder-holt dieſelbe Operation zwei bis dreimal. Der größte Theil des Aethers befindet ſich nun im Rückſtand. Man ſcheidet ihn mittelſt Waſſer, indem man ihn wiederholt damit wäſcht und größtentheils von ſeinem Säureüberſchuß befreit. Läßt man ihn nun mit Maſſikot kochen, bis der Siedepunkt unver-rückt derſelbe bleibt und bis aller Säureüberſchuß geſättigt iſt, deſtillirt ihn dann vorſichtig, ſo erhält man dieſen Aether vollkommen rein und farblos.

Durch dieſes Verfahren wird faſt alle angewandte Säure in Aether umgewandelt und es findet ſich beinahe gar nichts mehr davon in der Vorlage, wenn die letzte Deſtil-lation gehörig geleitet worden iſt.

Der alſo bereitete Benzoeäther kocht bei 209° C. Seine Dichtigkeit iſt 1,0539 bei 10° C. und ſeine Spannkraft iſt ſehr ſchwach.

Der Benzoeäther wird ferner auch unter andern ſehr merkwürdigen Umſtänden erzeugt, welche Liebig und Wöh-

ler kennen lehrten. Wenn man nämlich Chlorbenzoyl und Alkohol zuſammenbringt, ſo erhitzt ſich das Gemenge allmählich, und nach einigen Minuten wird es ſo heiß, daß die Flüſſigkeit zu ſieden anfängt und dicke Dämpfe von Salzſäure entwickelt. Gießt man nach beendigter Reaction Waſſer hinzu, ſo ſcheidet ſich ein ölartiger Körper ab, der ſchwerer als Waſſer iſt und aromatiſch riecht. Wäſcht man dieſen mit Waſſer und behandelt ihn mit Chlorcalcium, ſo erhält man ihn ganz rein vom Waſſer, Alkohol und Säure, die ihn verunreinigen. Dieſer Körper iſt nun Benzoeäther, der mit den auf gewöhnlichem Wege erhaltenen ganz identiſch iſt.

Der Benzoeäther beſteht aus

36 At. Kohlenſtoff	1377,4	oder	72,40
20 At. Waſſerſtoff	125,0		6,57
4 At. Sauerſtoff	400,0		21,03
	1902,4		100,00

und dieſe Zuſammenſetzung läßt ſich ausdrücken durch die Formel $C^{28} H^{10} O^{3}, C^{8} H^{8}, H^{2} O$.

Die Bildung dieſes Körpers aus Chlorbenzoyl und Alkohol iſt, wie man aus folgenden Formeln erſieht, ſehr leicht erklärlich:

$C^{28} H^{10} O^{2} Ch^{2}$ (Chlorbenzoyl) $+ C^{8} H^{8} H^{4} O^{2}$ (Alkohol) $=$ $C^{28} H^{10} O^{3}, C^{8} H^{8}, H^{2}O$ (Benzoeäther), $+ Ch^{2} H^{2}$ (Salzſäure.)

Bernſteinäther. (Éther succinique).

Felix D'arcet, Erdmann u. Schw. Seidel Journal, III, 212.

3243. Um dieſen Aether zu erhalten, deſtillirt man ein Gemenge von 10 Th. Bernſteinſäure, 20 Th. Alkohol von 40° und 5 Th. konzentrirter Salzſäure und rekohobirt die in der Vorlage übergegangene Flüſſigkeit vier bis fünfmal. Es bleibt zuletzt in der Retorte eine gelbliche Flüſſigkeit von ölartiger Konſiſtenz, welche aus Alkohol, Waſſer, Bernſteinſäure, Salzſäure und Bernſteinäther beſteht. Man verdünnt dieſelbe nun mit Waſſer, wodurch ſich der Aether in kleinen, gewöhnlich braunen Oeltropfen abſetzt, die ſich am Boden des Gefäßes anſammeln. Der alſo erhaltene Aether wird durch Dekantiren abgeſchieden. In dieſem Zuſtand iſt er

ſauer und enthält eine gewiſſe Menge Waſſer und Alkohol aufgelöſt. Man reinigt ihn, indem man ihn wiederholt mit kaltem Waſſer wäſcht, und dann in einem kurzhalſigen Kolben ſo lange kocht, bis ſein Siedepunkt konſtant geworden iſt. Hierauf deſtillirt man ihn über ganz trocknes Maſſikot.

Der erhaltene Aether iſt eine klare farbloſe Flüſſigkeit, die ſich ölig anfühlt und gewürzhaft, ähnlich dem Benzoeäther riecht. Er kocht bei 214° und deſtillirt ohne Rückſtand über. Sein ſpez. Gewicht iſt 1,036 bei 15° C. Auf Lackmus reagirt er nicht.

Behandelt man ihn mit Kali, ſo wird er in Bernſteinſäure, die ſich mit jenem verbindet, und in regenerirten Alkohol zerſetzt.

Er beſteht aus

C^{16}	612,1	55,66
H^{14}	87,5	7,95
O^{4}	400,0	36,39
	1099,6	100,00

Dieſe Formel läßt ſich leicht verwandeln in

$$C^8 H^8, C^8 H^4 O^3, H^2 O.$$

Der Bernſteinäther wird unter dem Einfluſſe des Sonnenlichts durch Chlor zerſetzt, und es bilden ſich dann Kryſtalle, die noch nicht unterſucht worden ſind.

Zitronenäther.

Syn. Zitronennaphtha. Aether citricus. Éther citrique.

Thenard, Mem d'arcueil II, 12. — Pelouze, noch nicht veröffentlichte Beobachtungen.

3244. Der Zitronenäther iſt noch ſehr wenig gekannt, denn wie alle übrigen Säuren, welche im unzerſetzten Zuſtand ſich nicht verflüchtigen, bildet er nur ſehr ſchwierig Aether.

Thenard erhielt, indem er ein Gemenge von Zitronenſäure, Alkohol und Schwefelſäure ſo lange erhitzte, bis ſich etwas Schwefeläther zu bilden anfing, in der Retorte ein gelbliches Liquidum, welches durch Waſſer behandelt ein

geruchloſes Oel abſetzt, das bitter ſchmeckt, im Waſſer nur etwas, im Alkohol aber ſehr leicht löslich iſt; er betrachtet dieſes Oel als den Zitronenäther.

Pelouze giebt folgendes Verfahren zur Bereitung dieſes Körpers an: man nimmt eine in der Wärme geſättigte wäßrige Auflöſung von Zitronenſäure, giebt Alkohol, Salzſäure und eine gewiſſe Menge Schwefeläther hinzu und gießt das Gemenge in einen Kolben oder in eine Retorte, und erhält es ſechs bis acht Stunden lang in einer Temperatur von 50 — 60°. Man giebt dann Waſſer zu dieſem Gemenge, wodurch gewöhnlich ein mehr oder minder gefärbtes Oel ſich abſetzt, welches Zitronenäther iſt; ich ſage gewöhnlich, denn zuweilen bildet ſich auch gar kein Aether. Die Aetherbildung findet nur ſehr unregelmäßig ſtatt und hängt von einer Vereinigung der Umſtände ab, die bisher noch ganz unbekannt ſind.

Der Zitronenäther kann nicht unverändert deſtillirt werden. Er iſt übrigens nie genau unterſucht worden.

Weinſteinäther.

Syn. Weinſteinnaphtha. Aether tartaricus. Éther tartrique.

Thenard, Mem. d'arcueil II, 13.

3245. Indem man den Weinſteinäther zu erhalten ſuchte, hat man ſonderbare Produkte erhalten, welche aufs Neue unterſucht werden ſollten.

Man nimmt ſieben Theile Alkohol ſechs Theile Weinſteinſäure und zwei Theile konzentrirte Schwefelſäure und deſtillirt dieſes Gemenge, bis ſich etwas Schwefeläther bildet; man zieht hierauf das Feuer aus dem Ofen und läßt die Retorte abkühlen. Beim Erkalten wird die Flüſſigkeit ſyrupartig dick, und giebt man nun Aetzkali hinzu, ſo fällt viel doppeltweinſteinſaures Kali nieder. Thenard ſättigt die Flüſſigkeit genau, dampft ſie ab und behandelt ſie kalt mit ganz konzentrirtem Alkohol. Dunſtet man dieſen Alkohol ab, ſo erhält man eine braune Subſtanz, welche beim Erkalten Syrupkonſiſtenz annimmt.

Dieſe Subſtanz iſt braun, ſchmeckt bitter, iſt geruchlos, nicht ſauer und im Waſſer und Alkohol ſehr auflöslich. Chlorcalcium fällt ſie nicht, wohl aber das Chlorbarium. Calcinirt man ſie, ſo entwickeln ſich daraus dicke Dämpfe, welche ſtark nach Knoblauch riechen; zuletzt bleibt ein kohliger, nicht alkaliſcher Rückſtand, der viel ſchwefelſaures Kali enthält. Deſtillirt man die Flüſſigkeit mit Kali, ſo erhält man Alkohol und weinſteinſaures Kali.

Aus den Eigenſchaften dieſer Subſtanz ergiebt ſich, daß ſie nicht als Weinſteinäther betrachtet werden kann, wenigſtens nicht als reiner Weinſteinäther. Dieſe Subſtanz ſcheint derjenigen ähnlich zu ſeyn, welche Mitſcherlich neuerlich erhielt, als er Schwefelſäure und Benzoeſäure vereinigte. Es iſt wohl möglich, daß das von Thenard erhaltene Salz eigentlich nur ein Doppelſulphat von Weinſteinſäure und Kali war. Eine genaue Analyſe davon wäre jedenfalls ſehr wünſchenswerth.

Früher ſchon beobachtete Trommsdorff die bemerkenswerthe Thatſache, daß, wenn man Weinſteinſäure in abſoluten Alkohol auflöſt, man durch Konzentration eine klebrige Flüſſigkeit erhält, allein die Weinſteinſäure kryſtalliſirt nicht. Sättigt man dieſes Produkt durch Kreide, ſo ſetzt ſich weinſteinſaurer Kalk ab, und in der Auflöſung bleibt ein Salz, das Kalk, Weinſteinſäure und Alkohol enthält.

Es iſt wahrſcheinlich, das Trommsdorff auf dieſe Weiſe ein wahres Tartrovinat von Kalk bereitet hat, und daß eine ganz genaue Unterſuchung dieſes Salzes oder der gleichzeitig ſich bildenden Produkte nicht allein Weinſteinäther, ſondern auch andere intereſſante Verbindungen liefern dürfte.

Jedenfalls verdient in dieſer Beziehung alles was das Verhalten des Alkohols zu der Weinſteinſäure, Aepfelſäure, Zitronenſäure, Chinaſäure, Milchſäure und andern nicht flüchtigen Säuren betrifft, näher unterſucht zu werden

Wirkung des Chlorplatins auf Alkohol.

3246. Der Weingeiſt übt auf das Chlorplatin, ſo wie auf das Chloriridium eine äußerſt merkwürdige Wirkung, die von Zeiſe zuerſt beobachtet worden iſt.

Bringt man konzentrirten Alkohol mit Chlorplatin zuſammen, ſo löſt ſich dieſes Salz auf. Dampft man die Auflöſung ab, ſo entbindet ſich unter andern Produkten Salzſäure und im Rückſtande findet man ein Salz, welches einen Theil der Beſtandtheile des Alkohols in Verbindung zurückhält. Dieſes Salz dient zur Bereitung der ſogenannten Aetherſalze von Zeiſe. Giebt man zu dieſem Rückſtand Salmiak, ſo erhält man anfangs einen Niederſchlag, beſtehend aus einer Verbindung von Salmiak mit einem Antheil von Chlorplatin, welches der Einwirkung des Alkohols ſich entzogen hat. Gießt man einen Ueberſchuß von Salmiak hinzu, ſo bildet dieſer mit dem ätherhaltigen Chlorplatin ein Doppelſalz, welches man kryſtalliſiren laſſen kann.

Man nimmt dieſe Kryſtalle aus der Mutterlauge, löſt ſie im Waſſer auf und giebt zu der neuen Auflöſung neutrales Platinchlorür. Es entſteht nun ſogleich ein Niederſchlag von Chlorplatin-Ammoniak, welches allen Salmiaküberſchuß, der ſich in der Flüſſigkeit befindet, mit niederreißt.

Man filtrirt die Flüſſigkeit, welche nur die Doppelverbindung von Chlorplatin, Salmiak und ölbildendem Gas oder ölbildendem Gas und Waſſer enthält; denn noch iſt man über die Zuſammenſetzung dieſes Körpers nicht einig.

Man dampft dieſe Auflöſung im luftleeren Raum über einer Schale mit Schwefelſäure ab, die man gegen das Ende der Operation durch eine andere Schale mit Aetzkali erſetzt. Der zur Trockne abgedunſtete Rückſtand zeigt ſich als hellgelbe gummiähnliche Maſſe ohne kryſtalliniſches Anſehen, die dem Lichte ausgeſetzt, anfänglich grünlich und zuletzt ſchwarz wird.

Unterwirft man dieſen Körper der trocknen Deſtillation, ſo erhält man Salzſäure, Doppeltkohlenwaſſerſtoff und metalliſches Platin, welches mit Kohle gemengt iſt. Er iſt im Waſſer löslich, ohne zerfließlich zu ſeyn; auch im Alkohol iſt er auflöslich und ſeine Auflöſungen ſind gelb gefärbt.

Er verbindet ſich mit andern Chloriden und giebt kryſtalliniſche Doppelſalze. Zeiſe hat nur die Verbindungen unterſucht, welche durch Salmiak, Chlorkalium und Chlorna-

trium gebildet werden. Das mit dem letzten Körper erzeugte Salz kryſtalliſirt nur ſehr ſchwierig, während die beiden andern Salze dagegen ſehr leicht kryſtalliſiren.

Läßt man eine Aether-Chlorplatinauflöſung ruhig ſtehen, ſo trübt ſie ſich allmählig und ein brauner Niederſchlag bildet ſich. Auch durch Kochen zerſetzt ſich dieſes Salz.

Digerirt man es mit Magneſiahydrat, ſo bemächtigt ſich dieſe Baſis nach Zeiſe des in der Verbindung enthaltenen Chlors und Platinoxydul fällt nieder, das noch den im Salze vorhandenen Kohlenwaſſerſtoff zurückhält. Schafft man den Magneſiaüberſchuß vermittelſt Salpeterſäure weg, ſo kann man die neue Verbindung mit Waſſer waſchen und im luftleeren Raum trocknen. Das Waſſer zerſetzt ſie nicht. Man kann dieſe merkwürdige Verbindung auch mit Aetzkali fällen, dann aber iſt ſie mit etwas Platin gemengt. Dieſe Verbindung von Platinoxyd mit einer Aetherſubſtanz detonirt gewaltſam, wenn ſie gelinde erhitzt wird. Ebenſo verhält ſich das ſchwarze Pulver, welches niedergeſchlagen wird, wenn man das ätherhaltige Chlorid mit metalliſchem Kupfer zuſammenbringt.

Behandelt man die Auflöſung dieſes Chlorids mit Ammoniak, ſo fällt ein hellgelbes Pulver, das ſich dem Lichte ausgeſetzt ſchwärzt; im Waſſer und Alkohol iſt daſſelbe leicht löslich. Zeiſe betrachtet dieſe Verbindung als ein Unterchlorid von Platinammoniak. Miſcht man das ätherhaltige Chlorid mit Cyanqueckſilber, ſo bildet ſich auch ein ätherhaltiges Cyanid. Dieſes Salz iſt weiß, und im friſchgefällten Zuſtand ziemlich voluminös. Am Lichte ſchwärzt es ſich.

Alle dieſe Eigenſchaften ſind ſehr merkwürdig; dieſe neuen Subſtanzen bieten deshalb ein ganz beſonderes Intereſſe dar und zu bedauern iſt es nur, daß ſie ſo ſchwierig rein darzuſtellen ſind; man iſt daher auch über ihre Zuſammenſetzung noch ſehr in Ungewißheit. Es laſſen ſich hierüber dreierlei Anſichten aufſtellen, wie wir z. B. am ätherhaltigen Platinſalz zeigen wollen. Man kann in demſelben Doppeltkohlenwaſſerſtoff, Aether oder Alkohol annehmen. Im erſten Fall würde es enthalten:

{	2 At. Platin	53,1
	4 At. Chlor	19,1
{	1 At. Kalium . . .	9,5
	2 At. Chlor	10.6
{	8 At. Kohlenſtoff . .	6,6
	8 At. Waſſerſtoff . .	1,1
		100,0

Im zweiten Fall enthielte er:

{	2 At. Platin	51,9
	4 At. Chlor	18.6
	1 At. Chlorkalium . .	19.6
{	8 At. Kohlenſtoff . .	6,4
	10 At. Waſſerſtoff . .	1,3
	1 At. Sauerſtoff . .	2,2
		100,0

Im dritten Fall wäre er zuſammengeſetzt aus:

2 At. Platin	50,7
4 At. Chlor	18,2
1 At. Chlorkalium . .	19,1
8 At. Kohlenſtoff . . .	6,3
12 At. Waſſerſtoff . . .	1,5
2 At. Sauerſtoff . . .	4,2
	100,0

Die Analyſe von Zeiſe läßt durchaus unentſchieden, welche von dieſen drei Formeln den Vorzug verdient, weshalb man neue Unterſuchungen über dieſen Gegenſtand anſtellen muß. Folgendes ſind die erhaltenen Reſultate:

Platin	Chlorkalium	Kohlenſtoff	Waſſerſtoff
51,3	20,3	7,1	1,5
51,2	19,7	6,9	1,6
50,4	"	6,8	1,2
50,2	"	6,5	1,0
52,5	"	5,7	1,4
"	"	"	1,0

Wenn es ſich darum handelt, unter dieſen drei Formeln zu wählen, die untereinander weniger differiren als die Analyſen, ſo iſt durchaus unnütz aus dieſen Zahlen, die in Folge der angewendeten unreinen Stoffe oder wegen der unvollkommnen analytiſchen Methoden ſo ſehr voneinander

verſchieden ſind, ein Mittel zu nehmen. Die Natur der fraglichen ätherhaltigen Salze ſcheint mir alſo bis jetzt ganz unbekannt zu ſeyn und kann nur durch neue Analyſen genauer ermittelt werden.

3247—3249. Indem ich dieſes lange Kapitel ſchließe, halte ich es für geeignet, die Hauptpunkte hier zuſammen zu ſtellen, welche meines Erachtens von den Chemikern bald näher unterſucht werden ſollten.

1. Die Einwirkung des Kaliums auf Alkohol, Schwefeläther und die durch die Waſſerſtoffſäuren gebildeten Aether.

2. Die Wirkung des Kali's, ſo wie der Alkalien überhaupt auf den Alkohol und Schwefeläther.

3. Die Unterſuchung der durch die Waſſerſtoffſäuren gebildeten Verbindungen, welche der Schwefelweinſäure und den ſchwefelweinſauren Salzen entſprechen.

4. Eine ähnliche Unterſuchung in Betreff der Salpeterſäure, Arſenikſäure und überhaupt der ſtarken Mineralſäuren, welche entweder Aether bilden oder nicht bilden können.

5. Dieſelbe Frage in Betreff der organiſchen Säuren.

6. Verſuche zur Darſtellung des Kohlenäthers (Kohlenſäureäthers), um ihn mit dem eigentlichen Zucker vergleichen zu können. *)

---

*) Der Kohlenſäureäther iſt jüngſt wirklich von Dr. Ettling dargeſtellt worden.

Läßt man nach ſeinen Verſuchen Kalium oder Natrium auf waſſerfreien Oxaläther einwirken, ſo erhält man eine rothe harzähnliche, im Alkohol, Aether und Waſſer auflösliche Maſſe und neben dieſer eine ätheriſche, ſehr wenig flüchtige Flüſſigkeit, den Kohlenſäureäther. Zugleich entwickelt ſich Kohlenoxydgas, welchem Waſſerſtoff oder ein Kohlenwaſſerſtoff beigemengt iſt. Der Aether ſcheidet ſich ab, wenn man die ſyrupartige Maſſe, welche durch die Einwirkung des Kaliums auf den Oxaläther entſteht, mit Waſſer vermiſcht. Im gereinigten Zuſtande iſt er farblos, leichtflüſſig, ſiedet bei 125—126° C., beſitzt bei 290° C. ein ſpez. Gew. von 0,975, brennt ſchwierig mit blauer Flamme, ſchmeckt brennend, gewürzhaft und erfriſchend, dem Oxaläther entfernt ähnlich. Mit einer weingeiſtigen Kali-

7. Wiederholte Unterſuchung des ſchweren Weinöls und des leichten Weinöls, ſo wie der Kryſtalle, welche Letzteres liefert.

8. Nähere Prüfung der Reaction des Ammoniaks auf das ſchwere Weinöl.

---

auflöſung erwärmt, trübt ſich das Gemiſch und es ſetzt ſich ein weißer voluminöſer Niederſchlag ab, welcher bei Zuſatz von Waſſer ſich zu öligen Tropfen vereinigt. Setzt man dann eine Säure zu, ſo entſteht ein ſtarkes Aufbrauſen von Kohlenſäure. In der neutraliſirten Flüſſigkeit iſt weder Kleeſäure noch Ameiſenſäure zu entdecken.

Die Analyſe gab $C^{10} H^{10} O^{3} = 1$ At. Aether ($C^{8} H^{10} O$) + 1 At. Kohlenſäure ($C^{2} O^{2}$).

Das ſpez. Gewicht des Dampfes, nach Dumas's Methode beſtimmt, fand ſich zu 4,243. Das ſpezif. Gewicht einer Verbindung von 1 At. Kohlenſäure mit 1 At. Aetherdampf zu einem Volumen condenſirt, müßte 4,104 ſeyn, was nahe genug mit dem gefundenen Reſultate übereinſtimmt. —

Am Schluſſe dieſes Kapitels mögen noch einige andere Thatſachen erwähnt werden, die ſich als Reſultate der neuſten Forſchungen im Gebiete der organiſchen Chemie ergeben haben, und welche die Ueberſetzer nicht unerwähnt laſſen dürfen, weil jetzt Alles, was auf dieſen Theil der Chemie Beziehung hat, von höchſtem Intereſſe iſt.

Aetheriſches Oel des Weins.

Liebig und Pelouze waren ſo glücklich, das ſchon ſeit längerer Zeit im Wein vermutheten, (ſ. J. C. Leuchs Handb. für Fabrikanten ꝛc. VI, 272.) und demſelben den eigenthümlichen Geruch ertheilenden Prinzip zu entdecken und geſondert darzuſtellen. Es iſt dieſer Stoff ein ätheriſches Oel, ganz ähnlich den übrigen ätheriſchen Oelen; ſein Geruch iſt, je nach ſeiner Dichtigkeit genau der eines alten Weins; ſeinen chemiſchen Eigenſchaften nach gehört er jedoch nicht zu der Klaſſe der ätheriſchen Oele. In Bezug auf ſeine Zuſammenſetzung wirft dieſes Produkt ein neues Licht auf die organiſche Chemie, denn es iſt das erſte wohl erwieſene Beiſpiel von der Exiſtenz eines wirklichen Aethers, der beim Gährungsprozeſſe und ohne Beihilfe des Che-

9. Verſuche zur Darſtellung des ſchweflichen Aethers (éther sulfureux) des eigentlichen Salpeteräthers (éther nitrique) und des Hydrofluoräthers ꝛc.

10. Erzeugung der Verbindungen des Schwefels und des Phosphors, welche dem Oel der holländiſchen Chemiker entſprechen würden.

---

mikers gebildet wird. Dieſer Aether beſteht aus 1 At. Schwefeläther und einem Atom einer neuen Säure, welche die Entdecker Oenanthſäure nennen, und die aus $C^{28} H^{26} O^{2}$ zuſammengeſetzt iſt. Die Säure hat das Anſehen eines fetten Oels und kryſtalliſirt bei 3°, ſie enthält im freien Zuſtand 1 At. Waſſer, das ſie aber bei der Deſtillation verliert. Bringt man ſie mit Schwefeläther zuſammen, ſo kann man das ätheriſche Oel leicht wieder daraus darſtellen. — Erdmann und Schw. Seidel J. IX, 171.

Beſtättigung der ſchon früher vermutheten Analogie der Fette und der Aether.

Liebig und Pelouze bereiteten aufs ſorgfältigſte vollkommen reines Stearin, um es der Analyſe zu unterwerfen. Die Zuſammenſetzung deſſelben beſtätigte die früher ſchon von Chevreul über die Analogie der Fette mit den Aethern ausgeſprochene Anſicht. Das Stearin iſt der Glycerinſchwefelſäure analog; es enthält 1 At waſſerfreies ſtearinſaures Glycerin, und 1 At. waſſerhaltige Stearinſäure, d. h. ſie hat die Zumenſetzung der Weinſäure. (Erdmann und Schweigg. Seidel J. IX, 173.

Schleimäther.

Malagutti hat einen Schleimäther aus Kohlenſäure und Alkohol und ein ſchleimſaures Monohydrat des Methylens mittelſt derſelben Säure und Holzgeiſt dargeſtellt. A. a. O. S. 174.

A. u. E.

Kapitel IX.

Wirkung des Chlors, Broms und Jods auf den Alkohol. — Chloroform, Bromoform, Jodoform; Chloral und Bromal. — Oelige Produkte gebildet durch die Einwirkung des Chlors auf Alkohol und Aether.

3250. Durch die Wirkung des Chlors, Broms oder Jods auf den Alkohol können zweierlei Arten von Produkten erzeugt werden, welche wir hier näher betrachten *wollen*, obſchon ſie offenbar aus der Reiche der Kohlenwaſſerſtoffe *her*vorgehen.

Wirkt Chlor oder Brom unmittelbar auf reinen Alkohol ein, ſo erhält man die unter dem Namen Chloral und Bromal bekannten Körper. Noch kennt man das Jodal nicht und eben ſo wenig ein Sulfal, Phosphal und andere ähnliche Verbindungen, deren Erzeugung höchſt intereſſant ſeyn würde.

Das Chloral bildet ſich ganz nach den Subſtitutionsregeln, welche oben bereits aufgeſtellt worden ſind. Es wird durch Kohlenoxyd und einen andern Körper repräſentirt, welchen wir Chloroform genannt haben. Daſſelbe Verhältniß findet bei dem Bromal ſtatt, das durch Kohlenoxyd und Bromoform repräſentirt wird.

Das Chloroform kann dargeſtellt werden, nicht ſowohl durch unmittelbare Einwirkung des Chlors auf Alkohol, ſondern indem man beide Körper unter gleichzeitiger Vermittlung einer Baſis in Kontakt miteinander bringt, oder indem man etwa auch dieſelbe auf das Chloral wirken läßt. Seine Zuſammenſetzung iſt ganz dieſelbe, wie die der waſſerfreien Ameiſenſäure, angenommen daß der Sauerſtoff dieſer Säure

durch Chlor erſetzt iſt. Es exiſtiren zwei andere ähnliche Verbindungen: das Bromoform und Jodoform. Man wird ſicherlich auch das Sulphoform, das Phosphoform und andere ähnliche Produkte noch auffinden. Die drei ſchon bekannten Körper, welche zu dieſer Gruppe gehören, ſchmecken ſüß und verwandeln ſich unter dem Einfluſſe der hydratiſchen Alkalien in ameiſenſaure Salze und Chloride, Bromide oder Jodide.

Chloroform. (Chloroforme).

Soubeiran, Ann. de Ch. et Ph. XVIII, 131. — Liebig, Pogg. Ann. XXII, 444. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. LVI, 113. u. Pogg. XXIV, 252.

3251. In der neuſten Zeit haben Soubeiran und Liebig faſt zu gleicher Zeit eine ſehr merkwürdige ätherartige Verbindung entdeckt, welche ſich leicht erzeugt, wenn man Alkohol mit im Waſſer aufgelöſten Chlorkalk deſtillirt.

Das Chloroform iſt eine ſehr dichte, klare und helle Flüſſigkeit. Sein Geruch und ſeine übrigen Eigenſchaften erinnern an das Oel der holländiſchen Chemiker, allein es iſt ſchwerer und ſein Siedepunkt minder hoch. Bei 18° C wiegt es 1,480; und bei 60,8° kocht es. Die Dichtigkeit ſeines Dampfes iſt gleich 4,2.

Das Chloroform iſt nicht entzündlich, hält man aber in eine Alkoholflamme ein damit befeuchtetes Glasſtäbchen, ſo wird die Flamme gelb und rauchig. Das Oel des ölbildenden Gaſes entzündet ſich dagegen unter gleichen Umſtänden leicht und brennt mit großer leuchtender Flamme, deren unterer Rand ſtets grün gefärbt iſt.

Läßt man Chloroformdämpfe über rothglühendes Eiſen oder Kupfer ſtreichen, ſo zerſetzt es ſich ganz. Nach Liebig erhält man dabei ein Chlormetall mit Kohle bedeckt, aber kein entzündliches Gas, was ſich aber ſchwer erklären läßt. Leitet man die Dämpfe dieſes Körpers durch eine dunkelrothglühende Glasröhre, ſo erhält man eine ſehr kleine Menge Gas, von dem ein Theil durch Waſſer abſorbirt wird, der andere aber ſich entzündet und mit grüner Flamme brennt. Die innere Fläche der Röhre wird ſchwarz und bedeckt ſich mit vielen weißen fadenähnlichen Kryſtallen, welche dem Ge-

ruche nach dem feſten Chlorkohlenſtoff Faraday's ſehr ähnlich ſind.

Es wird durch Kalk in der Rothglühhitze zerſetzt, man erhält dabei aber keine Spur eines brennbaren Gaſes. Bei höheren Hitzgraden erhält man Kohlenoxydgas, deſſen Bildung ſich aus der Reaction des Kohlenabſatzes auf den erzeugten kohlenſauren Kalk erklärt.

Das Chloroform wird durch Kalium nicht zerſetzt. Auch kann man es über dieſes Metall deſtilliren, ohne daß es die geringſte Veränderung erleidet. Indeſſen bemerkt man, daß das Kalium ſich anfangs bei der Operation mit einigen Waſſerſtoffblaſen bedeckt, welche ſich zu vermehren ſcheinen, wenn man die Flüſſigkeit zum Kochen erhitzt. Wird das Kalium in Chloroform erhitzt, ſo entzündet es ſich mit Exploſion. Es bildet ſich Chlorkalium und Kohle, die ſich abſetzt.

Durch die hydratiſchen oder aufgelöſten Alkalien wird es nicht leicht zerſetzt; weiter unten werden wir ſehen, daß es ſich mit Hilfe dieſer Körper bei der Zerſetzung des Chlorals bildet. Allein bei lange fortgeſetztem Kochen verwandelt ſich das Chloroform endlich in Chlormetall und in ameiſenſaures Salz, indem das Waſſer oder die Baſis zerſetzt wird.

Der Alkohol und Aether löſen es leicht auf, das Waſſer aber fällt es aus ſeinen Auflöſungen. Es löſt Phosphor, Schwefel und Jod auf, welche Körper aber durchaus nicht zerſetzend darauf einwirken.

Man erhält dieſe neue Verbindung, indem man ein Gemenge von Chloral, eine Subſtanz die weiter unten beſchrieben werden wird, mit Kalkmilch, Kali oder Barytwaſſer deſtillirt. Man ſammelt dann in der Vorlage ein ſehr ſchweres, klares und durchſichtiges Liquidum, welches man wiederholt mit reinem Waſſer ſchüttelt und dann, nachdem man das meiſte Waſſer mit einer Pipette wieder weggenommen hat, zu dem Reſte das ſechs bis achtfache Volum konzentrirte Schwefelſäure giebt. Man ſchüttelt dann wieder ſtark damit, läßt die Flüſſigkeit ruhig ſtehen und dekantirt das auf der Säure ſchwimmende Chloroform. Hierauf deſtillirt man es im Waſ-

ſerbad mit Baryt aus einem ganz trocknen Apparat und erhält ſo das reine waſſerfreie Chloroform.

Man kann ſich dieſen Körper leicht und in großer Menge verſchaffen, indem man ſehr mit Waſſer verdünnten Alkohol mit Chlorkalk deſtillirt. Auf 1 Pfund chlorigſauren Kalk und 3 Pfund Waſſer nimmt man 2—3 Unzen Weingeiſt. Da beim Deſtilliren die Maſſe ſich ſtark aufbläht, ſo muß man eine ziemlich große Retorte nehmen. Man erhält dann gerade ſo viel Chloroform als man Alkohol angewendet hat.

Dieſer Körper läßt ſich auch und zwar in noch größerer Menge gewinnen, wenn man das Aceton unter gleichen Umſtänden mit Chlorkalk behandelt.

Die Analyſe liefert für die Zuſammenſetzung des Chloroforms folgende Formel:

C^4	153,04	10,24
H^2	12,50	0,83
Ch^6	1327,96	88,93
	1493,50	100,00

Dieſe Reſultate ſtimmen ganz mit der Dichtigkeit des Chloroformdampfes überein, denn man hat

4 Vol. Kohlenſtoff	=	1,6864
2 Vol. Waſſerſtoff	=	0,1376
6 Vol. Chlor . .	=	14,6300

$$\frac{16,440}{4} = 4,113$$

Bromoform. (Bromoforme).

J. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. LVI, 113.

3252. Man erhält mit Brom ſehr leicht eine dem Chloroform ähnliche Verbindung, wenn man zuvor bereiteten Bromkalk mit Alkohol oder Aceton behandelt, gerade wie man bei Chlorkalk verfährt. Die Erſcheinungen ſind dieſelben und man erhält auch eine ſchwere ölige Flüſſigkeit. Schüttelt man dieſe mit Schwefelſäure, ſo ſetzt ſie ſich daraus bei ruhigem Stehen auf dem Boden des Gefäßes ab, da ſie ſchwerer als konzentrirte Schwefelſäure iſt. Man zieht ſie hierauf mit einer Pipette ab und rektifizirt ſie durch

Deſtillation. Bringt man ſie mit geſchmolzenem Chlorcalcium in Berührung, ſo entläßt ſie Waſſer oder Alkohol, welche ſie gewöhnlich noch gebunden hält. Das geſchmolzene Chlorcalcium ſchwimmt auf derſelben, da ſie ſchwerer als dieſes iſt. Man ſchüttelt daher von Zeit zu Zeit, um die Berührung mit demſelben zu verlängern.

Da das Bromoform minder flüchtig als das Chloroform iſt, ſo läßt es ſich leichter durch Kochen mit Aetzkalilöſung in Bromkalium und in ameiſenſaures Kali verwandeln.

Das Chloroform enthält.

C^4	=	153,04	—	4,93
H^2	=	12,50	—	0,40
Br^6	=	2934,90	—	94,67
		3100,44		100,00

Jodoform. (Jodoforme).

Serullas, Ann. de Ch. et Ph. XX, 163. XXII, 172, u. 222. XXVIII, 56. — J. Dumas, ebendaſ. LVI, *113. u. Ann.* der Pharmaz. XVI, 164.

3253. Es giebt noch eine dritte, den beiden vorigen ähnliche Verbindung, welche Serullas ſchon früher erhalten hatte, indem er Jod auf gleiche Weiſe, wie oben bei Brom und Chlor erwähnt worden, behandelte.

Das Jodoform iſt ſtarr; es kryſtalliſirt in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen von ſchwefelgelber Farbe. Es fühlt ſich weich an und iſt zerreiblich. Sein Geruch iſt dem des Safrans ähnlich, Geſchmack beſitzt es für ſich nicht, aber die weingeiſtige Löſung ſchmeckt ſüß. Schon bei geringer Wärme, die noch nicht zur Verkohlung des Papiers hinreicht, zerſetzt es ſich in Jod, Jodwaſſerſtoffſäure und Kohle. Im Waſſer iſt es wenig löslich, dagegen löſt es ſich leicht im Alkohol auf, woraus es durch Waſſer wieder gefällt wird.

Man erhält dieſes Produkt, wenn man eine alkoholiſche Kali- oder Natronauflöſung in eine Auflöſung von Jod in Alkohol gießt, bis dieſe ganz entfärbt iſt. Man dampft die Flüſſigkeit bis zur Trockne ab und wäſcht den Rückſtand mit kaltem Waſſer, welches alles Jodkalium und Natrium

fortnimmt und das Jodoform rein zurückläßt. Löſt man dieſes in kochendem Alkohol auf, ſo kryſtalliſirt es beim Erkalten.

Wird das Jodoform mit einer Kaliauflöſung erhitzt, ſo ſchmilzt es und ſcheint während des Kochens ſich theilweiſe zu verflüchtigen. Die Flüſſigkeit enthält viel Jodkalium und ameiſenſaures Kali.

Erhitzt man das Jodoform in einer krumm gebogenen Glasglocke, die zur Hälfte mit trocknem und reinem Stickſtoff gefüllt iſt, mit etwas Kalium, ſo ſchmilzt dieſes, erglüht und bewirkt eine gewaltſame Exploſion.

Die Reſultate der Analyſe geben die folgende Formel:

C^4	= 153,04	oder	3,12
H^2	= 12,50		0,26
J^6	= 4738,50		96,62
	4904,04		100,00

Chloral. (Chloral).

Liebig, Ann. de Ch. et Ph. IL, 146. und Poggend. Ann. XXIII, 444. u. XXIV, 252. J. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. LVI, 113. u. Ann. der Pharm. XVI, 164.

3254. Chloral nennt Liebig ein Produkt, welches durch die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol entſteht und deſſen Name ſo gewählt wurde, um an beide Stoffe zugleich zu erinnern.

Dieſe Verbindung iſt eine klare und farbloſe Flüſſigkeit, die ſich fettig anfühlt und auf Papier gleich fetten Oelen, Flecken erzeugt; allein dieſe Flecken verſchwinden in kurzer Zeit wieder.

Seine Dichtigkeit bei 18° iſt 1,502. Bei 94° C. ſiedet es und deſtillirt unverändert über. Die Dichtigkeit ſeines Dampfes iſt ungefähr 5,0.

Das Chloral hat einen durchdringenden Geruch und reizt zu Thränen. Sein Geſchmack iſt ganz indifferent oder etwas fettig. Im waſſerfreien Zuſtand iſt es ſehr ätzend, beſonders wenn die Haut den ſiedenheißen Dämpfen ausgeſetzt iſt. Im Waſſer löſt es ſich reichlich und ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen, auf. Läßt man einige Tropfen dieſes Körpers in Waſſer fallen, ſo fällt er ſogleich zu Bo-

den gleich einem ſchweren Oel; allein bei mäßiger Erhitzung löſen ſich dieſe Tropfen ſogleich auf. Die Auflöſung des Chlorals im Waſſer ſchmeckt faſt gar nicht, allein der charakteriſtiſche Geruch iſt ſogleich erkennbar, wenn man die Auflöſung erhitzt. Die Flüſſigkeit reagirt nicht ſauer und wird nicht durch ſalpeterſaures Silber gefällt. Kocht man die konzentrirte Auflöſung des Chlorals in Waſſer mit rothem Queckſilberoxyd, ſo bemerkt man keine Veränderung.

Bringt man, ſtatt das Chloral mit Waſſer gelinde zu erhitzen, einige Tropfen des Letzteren hinzu, ſo verbindet es ſich durch Schütteln unter Wärmeentbindung damit. Einige Augenblicke nachher erſtarrt dieſe Verbindung zu einer weißen kryſtalliniſchen Maſſe. Gießt man einige Tropfen Chloral in eine trockne Flaſche, ſo bedecken ſich die Wände des Gefäßes bald mit vielen ſternförmig gruppirten Kryſtallen, welche ſich in allen Richtungen kreuzen. Zu dem Entzweck muß die Luft etwas feucht ſeyn, denn wenn das Gefäß und die Luft vollkommen trocken ſind, ſo erzeugt ſich nichts.

Werden dieſe Kryſtalle mit Waſſer in Berührung gebracht, ſo löſen ſie ſich mit Hilfe der Wärme ohne Rückſtand auf. Dieſe Auflöſung enthält Chloral, welche nicht im Geringſten durch dieſe Kryſtalliſation verändert worden.

Iſt das Chloral nicht vollkommen rein und enthält es etwas Waſſer, ſo wird es nach einigen Tagen trüb und ſetzt einen weißen Körper ab, den wir unlösliches Chloral nennen. Dieſer bildet ſich leichter, wenn man das Chloral über käufliche Schwefelſäure bringt und ſich ſelbſt überläßt.

Das Chloral löſt das Jod, Brom, den Phosphor und den Schwefel auf und zwar beſonders unter Mitwirkung der Wärme. Das Jod ertheilt ihm eine ſehr geſättigte Purpurfarbe.

Die waſſerfreien Metalloxyde wirken nicht auf das Chloral. Man kann es über Kupferoxyd, Magneſia oder Queckſilber deſtilliren, ohne daß es die mindeſte Veränderung erleidet. Es verhält ſich ebenſo gegen Kalk, Baryt und waſſerfreien Strontian. Deſtillirt man aber das Chloral mit den letzteren Oxyden, ſo muß ein Ueberſchuß von demſelben vorhanden ſeyn; denn erhitzt man jene mit Chloraldampf nur

bis zum Siedepunkt des Waſſers, ſo zerſetzen dieſe Oxyde das Chloral ſogleich.

Läßt man Chloraldämpfe über erhitzten waſſerfreien Kalk oder Baryt ſtreichen, ſo erglühen dieſe Baſen. Es entbindet ſich Kohlenoxyd und ein mit leichter Kohle innig gemengtes Chlormetall bildet ſich. Sehr oft ereignet es ſich, daß, während man das Chloral über Baryt oder Kalk rectifizirt, in dem Augenblick, wo die Flüſſigkeit den Rückſtand nicht mehr bedeckt, die ganze Maſſe ſich bis zum Rothglühen erhitzt und lange in dieſem glühenden Zuſtand beharrt. Man erhält dann als Rückſtand viel Chlorbarium oder Chlorcalcium gemengt mit einer braunen Subſtanz. Bei der Deſtillation geht ein gefärbtes Oel über, welches nichts anderes als Chloral iſt.

Streicht Chloraldampf über rothglühendes Eiſen oder Kupfer hin, ſo werden dieſe in Chlormetalle verwandelt. Man findet ſie bedeckt mit einer Schicht einer glänzenden poröſen Kohle.

Obgleich die alkaliſchen Baſen im waſſerfreien Zuſtand das Chloral nur mit Hilfe der Wärme zerſetzen und zwar erſt dann, wenn ſie auf ſeinen Dampf einwirken, ſo reagiren ſie doch bei Mitanweſenheit der Waſſers ganz anders.

Dieſe alkaliſchen Baſen zerſetzen entweder als Hydrate oder als Auflöſungen das Chloral äußerſt leicht unter Wärmeentbindung. Bei dieſer Zerſetzung bemerkt man weder eine Farbenveränderung, noch eine Gasentbindung. Es bildet ſich Chloroform, das ſich abſcheidet, ein ameiſenſaures Salz, das ſich auflöſt, und zugleich etwas Chlormetall, das von der Zerſetzung einer Portion von Chloroform herrührt.

Die Salpeterſäure ſcheint ſelbſt in der Wärme nicht auf daſſelbe zu wirken. Man kann es im Chlorgas kochen laſſen, oder es in einer mit Chlor gefüllten Flaſche dem Sonnenlichte ausſetzen, ohne daß es ſich verändert. Es färbt ſich nur gelb, ſobald es mit dieſem Gaſe in Berührung kommt, indem es etwas von demſelben abſorbirt.

3255. Am ſicherſten erhält man das reine Chloral, wenn man trocknes Chlor auf abſoluten Alkohol einwirken läßt. Man begreift leicht, welche Vorſicht man hiebei an-

wenden muß, wenn ich ſage, daß man, um ein halbes Kilogramm Alkohol zu behandeln, wenigſtens zwölfhundert Liter Chlor anwenden muß, und daß dabei ungefähr fünfzehnhundert Liter gasförmige Salzſäure gebildet werden.

Man ſtellt das Chlor mittelſt Manganüberoxyd, Kochſalz und Schwefelſäure dar, und nimmt dazu einen Ballon, der 15—20 Liter faßt, damit er die zur Erzeugung der ganzen Chlormaſſe erforderlichen Stoffe auf einmal aufnehmen kann, ſo daß man nach und nach nur ſo viel Schwefelſäure zuzuſetzen braucht, als zur Chlorentwicklung nöthig iſt.

Das Chlorgas wird zuerſt durch eine leere Woulf'ſche Flaſche geleitet, worin es ſich abkühlt und einen Theil ſeiner Feuchtigkeit abſetzt. Es geht dann in eine zweite Flaſche über, welche Chlorcalcium enthält und endlich in eine dritte leere und trockne Flaſche, welche beſtimmt iſt den Alkohol aufzunehmen, wenn während der Dauer des Experiments ganz unvermuthet eine Abſorbtion ſtatt finden ſollte.

Das Chlor gelangt zuletzt in einen Ballon, der den Alkohol enthält, und entbindet ſich am Boden deſſelben; in dieſem Ballon iſt eine Röhre angebracht, welche die ſalzſauren Dämpfe in eine gut ziehende Eſſe leitet.

Man ſorgt nun für die raſche Entwicklung des Chlors, welches anfangs gänzlich in Salzſäure verwandelt wird. Sobald dieſe Umwandlung langſamer vor ſich geht, färbt ſich der Alkohol gelb. Man legt dann einige Kohlen unter den Ballon, wodurch die Farbe bald wieder verſchwindet. Von dieſem Augenblicke an muß man den Alkohol lauwarm erhalten und die Temperatur allmählig ſteigern, indem ein raſcher Chlorgasſtrom ſo lange durchgetrieben wird, bis die beinahe kochende Flüſſigkeit nicht mehr auf das durchſtrömende Chlor reagirt.

In zwölf Stunden kann man zweihundert Grammen Alkohol in Chloral verwandeln; operirt man dagegen mit 500—600 Grammen, ſo braucht man wenigſtens zwei oder drei Tage dazu.

Die im Ballon zurückbleibende Flüſſigkeit wird nun mit dem zwei oder dreifachen Volum konzentrirter Schwefelſäure gemengt; das Gemenge hierauf in eine Retorte gebracht und

unmittelbar einer gelinden Deſtillation unterworfen. Sobald das Feuer einzuwirken beginnt, ſammelt ſich das Chloral auf der Oberfläche der Säure als ein klares und leicht flüſſiges Oel, welches ſich ſchnell verflüchtigt. Ehe noch die ölige Schicht gänzlich verſchwunden iſt, unterbricht man die Operation.

Das erhaltene flüchtige Produkt wird mit einem Thermometer in einen Ballon gebracht. Man läßt es darin kochen, bis ſein Siedepunkt auf 94—95° geſtiegen iſt. Anfangs iſt er niedriger, aber bald ſteigt er bis auf dieſen Punkt und bleibt unveränderlich feſtſtehen. Die rückſtändige Flüſſigkeit muß mit konzentrirter Schwefelſäure noch einmal deſtillirt und dann aufs Neue gekocht werden.

Endlich bringt man das Produkt in eine Retorte, in die man etwas friſch ausgeglühten gelöſchten Kalk thut. Man deſtillirt hierauf im Waſſerbad, welchem etwas Kochſalz zugegeben worden, und erhält ſo reines oder wenigſtens faſt reines Chloral.

Bei der Reinigung des Chlorals wendet man die Schwefelſäure zur Abſcheidung des Alkohols an, welcher der Einwirkung des Chlors entgangen ſeyn könnte; ſie hält dieſen Alkohol zurück oder verwandelt ihn in Schwefeläther. Zugleich bemächtigt ſie ſich auch des im rohen Chloral enthaltenen Waſſers. Durch nachheriges Kochen des, mit Schwefelſäure bereits behandelten, Chlorals ſcheidet man die Salzſäure oder den Schwefeläther oder ſelbſt den etwa noch zurückgebliebenen Alkohol. Endlich wird durch die Rektifikation über Aetzkalk noch die zurückgebliebene Salzſäure weggeſchafft, und das Chloralhydrat bleibt, vorausgeſetzt, daß die angewandte Temperatur mäßig war, in der Retorte zurück, denn ſein Siedepunkt iſt höher als der des waſſerfreien Chlorals.

Man darf den Kalk nicht im Ueberſchuß anwenden, wie wir bereits oben geſehen haben. Sobald nämlich die Subſtanz beinahe ganz verflüchtigt iſt, und der Kalk in Berührung mit dem Chloraldampf kommt, ſo zeigt ſich eine äußerſt lebhafte Reaction. Der Kalk wird glühend und alles Chloral wird zerſtört und in ein gelbliches Oel verwandelt,

das ſich verflüchtigt. Es entſteht Chlorcalcium und eine braune Subſtanz, welche mit dieſem in der Retorte zurückbleibt.

Hat man waſſerfreies Chloral, ſo darf man es nur dem Volum nach mit gleichviel Waſſer miſchen, um waſſerhaltiges Chloral daraus darzuſtellen. Es löſt ſich unter Wärmeentwicklung auf, und die im luftleeren Raum oder ſogar an offner Luft abgedampfte Flüſſigkeit liefert ſchön kryſtalliſirtes Chloralhydrat.

3256. Die verſchiedenen Reſultate meiner Analyſen geben für das waſſerfreie Chloral die Formel $C^8 H^2 Ch^6 O^2$, welcher die folgenden Zahlenverhältniſſe entſprechen:

C^8	306,08	16,6
H^2	12,50	0,7
Ch^6	1327,92	71,9
O^2	200,00	10,8
	1846,50	100,0

Berechnet man nach dieſer Formel das ſpez. Gewicht des Chloraldampfes, ſo erhält man die Zahlen:

C^8	3,3744
H^2	0,1376
Ch^6	2,2052
O^2	14,5296
	20,2468

$$\frac{20,2468}{4} = 5,061$$

Wir haben bereits geſehen, daß das Chloral in Berührung mit einer Baſis, wie Kali, Natron, Baryt ꝛc. und ſelbſt mit liquidem Ammoniak ſich unter gleichzeitiger Einwirkung des Waſſers in Chloroform und Ameiſenſäure verwandelt. Seine Formel erklärt dieſe Reaction ganz genügend. Das Chloral wird nämlich durch gleiche Volume Chloroform und Kohlenoxyd repräſentirt, und es iſt bekannt, daß Ameiſenſäure ſich bilden kann, wenn das Kohlenoxyd ſich mit Waſſer verbindet.

Die Reaction des Chlorals würde in ähnlichen Fällen ſich darſtellen laſſen durch die Formel

$$C^8 O^2 H^2 Ch^6 + H^2 O = C^4 H^2 O^3 + C^4 H^2 Ch^6$$

Da aber das Chloroform ſelbſt, wenn eine kochende Alkalilöſung darauf einwirkt, Chlormetall und ein ameiſenſaures Salz geben kann, ſo begreift man wohl, daß ein Antheil dieſes Körpers genau auf dieſe Weiſe zerſetzt werden kann, und zwar um ſo viel eher, da er im Entſtehungsmomente der Einwirkung der Baſis ausgeſetzt iſt. Daher rührt dann auch ein neues Quantum des ameiſenſauren Salzes und eine gewiſſe Menge Chlormetall.

3257. Chloralhydrat. Es wurde bereits oben erwähnt, daß das Chloral unter Wärmeentbindung ſich auflöſt, und daß die Auflöſung im luftleeren Raum zu einer weißen kryſtalliniſchen Maſſe erſtarrt. Man erhält daſſelbe Reſultat durch freiwilliges Verdunſten an der Luft. Das Chloral kryſtalliſirt dann regelmäßiger und zeigt rhomboidale Formen. Man darf übrigens dieſes Produkt nicht zu lange der Luft ausgeſetzt laſſen, denn es verflüchtigt ſich wie der gewöhnliche Kampfer.

Die Analyſen geben für die Zuſammenſetzung des Chloralhydrats die ſehr einfache Formel $C^8 H^2 Ch^6 O^2 + H^4 O^2$, in der man jedes Volum Chloral mit einem Volum Waſſerdampf verbunden annimmt.

Aus dieſer Zuſammenſetzung erſieht man, daß das Chloralhydrat durch Salzſäure und Kohlenoxyd ſich repräſentiren läßt, allein nichts deutet an, daß die Elemente gerade auf dieſe Weiſe verbunden ſind, ſondern es beweiſt vielmehr alles, daß es eine einfache Verbindung aus Chloral und Waſſer iſt.

Die Dichtigkeit ſeines Dampfes hat man gleich 2,76 gefunden. Nimmt man nun die Dichtigkeit des waſſerhaltigen Chlorals und die des Waſſerdampfes von je gleichen Volumen, ſo findet man:

1 Vol. Chloral	5,061
1 Vol. Waſſerdampf . .	0,620
	5,681

$$\frac{5{,}681}{2} = 2{,}840$$

Es iſt demnach das waſſerhaltige Chloral aus einem Volum waſſerfreiem Chloral und aus einem Volum Waſſer-

dampf zuſammengeſetzt, und zwar ohne daß Verdichtung dabei ſtatt findet.

3258. **Unlösliches Chloral.** So nennt **Liebig** eine eigenthümliche Subſtanz, welche ſich bildet, wenn man konzentrirte Schwefelſäure bei gewöhnlicher Temperatur auf das Chloral einwirken läßt. Man erhält es, wenn man in eine Flaſche mit eingeriebenem Glasſtöpſel reines Chloral mit dem 5 bis 6fachen Volum käuflicher Schwefelſäure bringt, und die wohl verſchloſſene Flaſche vier und zwanzig Stunden ruhig ſtehen läßt. Nach Verlauf dieſer Zeit iſt das Chloral in eine weiße, trübe, ziemlich feſte Subſtanz verwandelt. Nach einigen Tagen zerrührt man das Ganze mit Waſſer, wobei man die Maſſe fein zerreiben muß, um das Auswaſchen zu erleichtern. Man giebt hierauf alles auf ein Filter, welches man mit kochendem Waſſer ausſüßt, ſo lange die Flüſſigkeit noch ſauer durchläuft. Das weiße, auf dem Filter bleibende Pulver wird getrocknet und beſitzt dann einen ſchwachen eigenthümlichen Aethergeruch.

Dieſes Produkt bietet einige beſondere *Eigenſchaften* dar. Es iſt faſt ganz unlöslich im Waſſer, ſelbſt in der Siedhitze deſſelben; ebenſo wenig wird es vom Alkohol und Aether aufgelöſt. Mit konzentrirter Schwefelſäure verhält es ſich wie das Chloral ſelbſt, indem es eine farbloſe Flüſſigkeit liefert, die alle Eigenſchaften deſſelben beſitzt. Nach einigen Tagen erhält nach **Liebig** die Flüſſigkeit wieder das Anſehen des bereits erwähnten Körpers, und wird feſt und unlöslich. Bei dieſer Deſtillation ſcheint jedoch ein kleiner Theil ſich zu zerſetzen, denn die Säure ſchwärzt ſich, und das Deſtillationsprodukt enthält Salzſäure. Erhitzt man den weißen Körper in einer Retorte im Oelbad bis zu 150 oder 200°, ſo ſublimirt er ohne zu ſchmelzen, allein das verflüchtigte Produkt iſt nichts deſtoweniger liquid und kryſtalliſirt wie das waſſerhaltige Chloral.

Das unlösliche Chloral enthält

Kohlenſtoff	. .	17,75
Waſſerſtoff	. .	1,10
Chlor	. . . .	67,74
Sauerſtoff	. .	13,41
		100,00

Dieſe Zahlen geben die Formel

C^{24}	918,2	17,62
H^{8}	50,0	0,96
Ch^{16}	3541,1	67,98
O^{7}	700,0	13,44
	5209,3	100,00

Vergleicht man dieſe Formel mit der des Chlorals, ſo ſieht man, daß ſie durch drei Atome Chloral repräſentirt wird, welche zwei Atome Chlor verloren und zwei Atome Waſſer aufgenommen haben. Es reicht dieß zwar zur Erklärung der Bildung dieſes Körpers hin, allein ganz genügenden Aufſchluß giebt es über dieſen Punkt doch nicht, namentlich bleibt die innere Natur dieſes Körpers noch immer räthſelhaft.

3259. Blicken wir auf die ſämmtlichen oben erwähnten Thatſachen hin, ſo zeigt ſich, daß es leicht iſt, nicht allein alle hier berührten Reactionen daraus zu erklären, ſondern daß man dadurch auch noch von andern, welche dem erſten Anſcheine nach dieſen gerade nicht nahe ſtehen, ſich eine richtige Vorſtellung machen kann.

Läßt man Chlor auf Alkohol einwirken und zwar ſo lange, als nur irgend eine Reaction ſichtbar iſt, ſo bemerkt man, daß der Alkohol ſeinen Kohlenſtoff ſo wie ſeinen Sauerſtoff unverändert behält, und daß er zehn Atome Waſſerſtoff von zwölfen verliert, indem er 6 Atome Chlor aufnimmt. Zu dieſer Reaction werden erfordert:

4 Vol. Alkohol = { 4 Vol. Kohlenwaſſerſtoff = $C^{8}\,H^{8}$
{ 4 Vol. Waſſerdampf . = $H^{4}\,O^{2}$

16 Vol. Chlor

und liefert dagegen

20 Vol. Chlorwaſſerſtoffſäure = $Ch^{10}\,H^{10}$

4 Vol. Chloral . . . . . = $C^{8}\,O^{2}\,H^{2}\,Ch^{6}$

Es giebt alſo jedes Volum Alkohol ein Volum Chloral. Außerdem ſieht man, daß die dem Alkohol entzogenen zehn Volume Waſſerſtoff nur allein für die ſechs Volume Chlor verwendet werden. Nun aber weiß ich aus Verſuchen und Analyſen, die ich in Beziehung auf die Einwirkung des Chlors auf das Terpentinöl anſtellte, das jedes entzogene Volum

Waſſerſtoff durch ein gleiches Volum Chlor erſetzt wird, eine Erſcheinung, welche ich ſchon ganz allgemein unter dem Titel der Subſtitutionstheorie (2957.) betrachtet habe. Ich mußte demgemäß erwarten, daß zehn Volume Waſſerſtoff, welche dem Alkohol entzogen werden, durch zehn Volume Chlor in demſelben wieder erſetzt würden, was aber in der That nicht ſtatt findet.

Die Urſache dieſes Unterſchieds iſt leicht aufzufinden. Der Alkohol kann als eine Verbindung von Waſſer und Kohlenwaſſerſtoff angeſehen werden, und wenn man nun annimmt, daß das Chlor auf den Waſſerſtoff des Waſſers ganz anders als auf den Waſſerſtoff des Kohlenwaſſerſtoffs wirkt, ſo hat man den Schlüſſel zu dieſer ſcheinbaren Anomalie, deren wir hier erwähnten.

Dem Unterſchiede gemäß, welchen ich hier mache, iſt es leicht begreiflich, daß das Chlor und der Alkohol hier eigentlich als Kohlenwaſſerſtoff, Waſſer und Chlor betrachtet werden müſſen. Kommen nun dieſe Körper mit *einander in Berührung*, ſo leuchtet von ſelbſt ein, daß das *Chlor das Waſſer zerſetzen* und ſich des Waſſerſtoffs *bemächtigen* wird, um Salzſäure zu bilden, während der Kohlenwaſſerſtoff ſich mit dem Sauerſtoff verbinden kann, um Waſſer zu bilden. Man hat alſo:

$$C^8 H^{12} O^2 + Ch^4 = C^8 H^8 O^2 + Ch^4 H^4.$$

Aber die Formel $C^8 H^8 O^2$ iſt keine andere als die des Eſſigäthers. Es war daher von Wichtigkeit, zu unterſuchen, ob die Erzeugung des Eſſigäthers unter dieſen Umſtänden wirklich ſtatt finden kann. Man nahm eine Flaſche, welche 3 Liter trocknes Chlor enthielt und goß 6 Grammen Alkohol dazu, welches Quantum ungefähr den durch die Formel angedeuteten Verhältniſſen entſpricht. Die Flaſche erhitzte ſich ſtark, das Chlor verſchwand in kurzer Zeit, und die in eine Retorte gegoſſene und mit einem Kreideüberſchuß verſetzte Flüſſigkeit ſchied ſich in zwei Schichten, ſobald die Wärme einzuwirken anfing. Die eine derſelben leicht, ſehr flüſſig und ätherartig, deſtillirt im Marienbad vollſtändig über; ſie war vollkommen neutral und beſaß alle Eigenſchaften des Eſſigäthers.

Bringt man in den Alkohol nach und nach Kalk in kleinen Portionen, in dem Maaße als das Chlor dieſe wieder ver-

ſchwinden macht, ſo kann man die Einwirkung nach Belieben reguliren. Man erhält ſo eine größere Menge Eſſigäther als auf die vorerwähnte Weiſe.

Bereitet man endlich das Oel, welches ſich durch Einwirkung des Chlors auf den Alkohol bildet, und hat es von der darauf ſchwimmenden Flüſſigkeit geſchieden, ſo braucht man nur dieſe durch Kreide zu ſättigen und ſie im Marienbad zu deſtilliren, um die Gegenwart von Eſſigäther zu erkennen. Bereits haben früher ſchon mehrere Chemiker auf die Anweſenheit des Letzteren aufmerkſam gemacht.

Es geht hieraus hervor, daß durch die erſte Reaction des Chlors aus vier Volumen Alkohol ſich anfangs zwei Volume Eſſigäther bilden können; der Alkohol verliert dabei vier Volume Waſſerſtoff und es bilden ſich acht Volume Salzſäure, ohne daß das Chlor ſich mit den übrigen Elementen des Alkohols vereinigte.

Von dieſem Punkt an, welcher die Grenze bezeichnet, bei welcher alles Waſſer des Alkohols verſchwunden iſt, iſt die Einwirkung des Chlors ganz der oben angedeuteten Regel unterworfen. Es bleibt nun noch die Verbindung $C^8 H^8 O^2$, welche, indem ſie H^6 verliert, gerade Ch^6 dafür aufnimmt, und die vier Volume Chloral bildet.

Läßt man alſo die Reaction in dieſe zwei Abſchnitte zerfallen, ſo würde man die folgenden Verhältniſſe haben:

$$C^8 H^8 + H^4 O^2 + Ch^4 = C^8 H^8 O^2 + Ch^4 H^4.$$

$$C^8 H^8 O^2 + Ch^{12} = C^8 H^2 Ch^6 O^2 + Ch^6 H^6.$$

Dieſe Verhältniſſe ſind von der Art, daß ſie ganz genau aus der Theorie ſich ergeben, welche den Alkohol als eine Verbindung aus gleichen Volumen Waſſerdampf und Kohlenwaſſerſtoff betrachtet; dieß giebt mir die Ueberzeugung, daß ich durch Annahme dieſer Theorie in dieſem Handbuche gewiſſe Thatſachen mit einander vereinige, welche aller Wahrſcheinlichkeit nach in unmittelbarer Beziehung zu einander ſtehen.

Chloralcoholöl. (Huile chloralcoolique.)

Berthollet, Mém. de l'Acad. des Sc. 1785. — Thenard, Mém d'arcueil II, 147. — Despretz, Ann. de Ch. et Ph. XXI, 437. Pfaff, Schweigg. J. XV, 204. — Morin, Pogg. Ann. XIX, 61. Liebig, ebendaſ. XXIV, 243.

3260. Das ölige Produkt, welches durch die Reaction des Chlors auf Alkohol entſteht, und das man ohne Unterſchied Chloräther nannte, wurde zuerſt von Scheele dargeſtellt, welcher dieſen Körper auf verſchiedene Weiſe bereitete; bald ſättigte er den Alkohol mit ſalzſaurem Gas und deſtillirte die Flüſſigkeit über Manganüberoxyd; bald deſtillirte er den reinen Alkohol mit Salzſäure und Manganüberoxyd; bald wendete er endlich Kochſalz, Braunſtein, Alkohol und Schwefelſäure an. Er erhielt durch dieſe verſchiedenen Verfahrungsarten eine ölige Subſtanz, die ſchwerer als Waſſer iſt.

Berthollet und nach ihm Thenard unterſuchten dieſen Körper ſpäter, den ſie erhielten, indem ſie durch Waſſer gewaſchenes Chlor in reinen Alkohol hinein leiteten.

Seitdem haben mehrere geſchickte Chemiker ſich mit dieſem Gegenſtande beſchäftigt, ohne Neues über die eigentliche Natur dieſes Körpers hinzuzufügen. Vergleicht man nun ihre Reſultate, ſo ſieht man offenbar, daß durch die komplizirte Reaction des Chlors auf den Alkohol verſchiedene, ſehr ausgezeichnete Produkte erzeugt werden, welche ſchwer von einander zu ſcheiden ſind, und auch ein ſehr verſchiedenartiges Verhalten zeigen, je nachdem das Chlor mehr oder minder lang auf den Alkohol einwirkte.

Außerdem iſt noch beizufügen, daß, indem man die Produkte der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol mit denen deſſelben Körpers auf den Schwefeläther und ſelbſt auf den Doppeltkohlenwaſſerſtoff verwechſelte, dieſer Gegenſtand noch verwickelter wurde. Es iſt demnach klar, daß nun dieſe Einwirkungen wohl voneinander zu unterſcheiden ſind, und auch beſonders betrachtet werden müſſen.

Läßt man gewaſchenes trocknes Chlorgas in Alkohol von 36° ſtreichen, ſo wird dieſes Gas im Anfange der Operation vollſtändig abſorbirt; die Flüſſigkeit wird gelb und erhitzt ſich ſtark; lange entbindet ſich keine Salzſäure, wahrſcheinlich weil der nicht angegriffene Alkohol dieſes Gas bloß aufgelöſt enthält. Setzt man die Operation fort, ſo ſieht man eine ölige Schicht am Boden des Glaſes ſich abſetzen; dieſe ſcheint um ſo langſamer ſich zu bilden als der Alkohol minder waſſerhaltig iſt; nun entbindet ſich Salzſäure und

zwar anfangs ſehr reichlich, welche Entbindung auch durch die bei dieſer Reaction ſtattfindende Erwärmung begünſtigt wird.

Man kann die Operation unterbrechen, wenn der dritte Theil der Flüſſigkeit ſich in die ölige Subſtanz verwandelt hat, vorausgeſetzt daß man Alkohol von 36° angewendet.

Gießt man nun Waſſer zu der Flüſſigkeit, in welcher die ölige Subſtanz ſich befindet, ſo wird dadurch ein neues Quantum deſſelben gefällt, welches ſich ebenfalls am Boden des Gefäßes abſetzt; man dekantirt hierauf.

Dieſes Produkt röthet ſehr ſtark das Lakmuspapier und läßt ſich äußerſt ſchwierig neutraliſiren; vergebens verſucht man es wiederholt mit Waſſer zu ſchütteln, vergebens wendet man zur Sättigung die Aetzalkalien und das Ammoniak an, ſeine Säure widerſteht allen Verſuchen und erſcheint immer wieder, ſobald als ſie zerſtört ſcheint. Es wird dieſes Produkt übrigens noch ſehr verändert durch die Einwirkung dieſer Körper, welche eine braune flockige Subſtanz erzeugen, die das Anſehen der Humusſäure hat, und ſchon von allen Chemikern, welche ſich mit dieſem Gegenſtand beſchäftigt haben, beobachtet worden iſt.

Die kohlenſauren Alkalien erzeugen dieſen Körper nur bei ſehr lange fortgeſetzter Einwirkung, allein ſie neutraliſiren das ölige Produkt auch nicht beſſer.

Das einzige Verfahren, die ſaure Natur zu zerſtören beſteht darin, daß man die durch Waſſer gefällte Oelſubſtanz ſo lange kochen läßt, bis ihr Siedepunkt faſt konſtant geworden, was ungefähr gegen 190° der Fall iſt. Die Flüſſigkeit ſiedet außerdem noch weit unter 100°. Nach dieſem Auskochen bleibt nur ein Sechſtel von der angewandten Flüſſigkeit zurück; das ſo erhaltene Oel ſchmeckt erfriſchend und riecht nach Pfeffermünze.

Da dieſes Oel veränderliche Eigenſchaften beſitzt und da es ſelbſt ſich verändert, wenn es noch nicht auf die oben angezeigte Weiſe behandelt worden, ſo ſcheint es auch unnütz zu ſeyn, die Analyſen aufzuführen, welche man von dieſem unreinen Oel geliefert hat; ſie ſind je nach der Beſchaffen-

heit der Subſtanz oder nach der Unvollkommenheit der analytiſchen Methoden ſehr verſchieden.

Deſtillirt man das rohe Oel mit Chlorkalk oder auch mit Salzſäure und Manganüberoxyd, ſo erhält man ein Produkt, das mehr neutraliſirbar zu ſeyn ſcheint, das aber vielleicht minder rein als das vorige iſt. Gegen das Ende dieſer Deſtillation erhält man immer eine weiße kryſtalliſirbare Subſtanz, die unter 100° ſchmilzt und offenbar eine neue iſt. Sie enthält Chlor und löſt ſich nicht im Waſſer auf.

Wenn man das Oel, die Säure und das Manganüberoxyd deſtillirt, ſo erhitzt ſich das Gemenge von ſelbſt; es bildet ſich eine dunkelgrüne Subſtanz, die ſich auflöſt. Bald zeigt ſich Aufbrauſen, die grüne Farbe verſchwindet wieder und braune Flocken ſetzen ſich ab. Die Temperatur ſteigert ſich dann bis zur Entzündung; ja ſogar Exploſion erfolgt, wenn man nicht beides durch Abkühlung mit kaltem Waſſer zu vermeiden ſucht.

Dieſe Erſcheinungen verdienen näher unterſucht zu werden. Daß die nicht rektifizirte ölige Subſtanz wirklich mehrere verſchiedene Produkte enthält, kann nicht bezweifelt werden, denn wenn man ſie im Marienbad mit Waſſer und kohlenſaurem Kalk deſtillirt, ſo geht eine Flüſſigkeit über, welche viel Eſſigäther enthält, den man davon durch Chlorcalcium abſcheiden kann. Die Erzeugung des Eſſigäthers unter dieſen Umſtänden wurde bereits von den meiſten Chemikern beobachtet, welche ſich mit dieſem Gegenſtand beſchäftigt haben.

Obſchon ich dafür halte, daß das oben erwähnte Oel, welches bei 190° kocht, eine konſtante Zuſammenſetzung behauptet, ſo befürchte ich doch, daß, wenn ich die in dieſer Beziehung erhaltenen Reſultate bekannt mache, dieſelben durch ſpätere Verſuche korrigirt werden könnten. Ich bemerke hier nur, daß dieſer Körper Kohlenſtoff, Waſſerſtoff, Chlor und Sauerſtoff enthält, und daß der letztere ſelbſt in beträchtlicher Menge darin iſt, was die über dieſen Gegenſtand von den Chemikern ausgeſprochenen Anſichten weſentlich ändert.

Kapitel X.

Wirkung der Nitrate des Silbers und Queckſilbers auf den Alkohol; knallſaure Salze (Fulminates); Knallſäure (Acide fulminique).

Howard, Scherer Journ. V, 640. — Cruikſchanks, Biblioth. britann. XIV, 65. — Berthollet, ebendaſ. XVIII, 259. — Fourcroy und Thenard, Journ. des mines No 70, 283. — Brugnatelli, Gehlen n. allg. Journ. d. Chem. I, 665. — Descotils, Gilb. Ann. XXVIII, 44. — Figuier, Ann. de Chim. LXIII, 104. — Wagenmann, Gilb. Ann. XXXI, 110. — Liebig, Buchner Repert. XII, 412. u. XV, 361. u. Pogg. Ann. XV, 565. — Gay-Luſſac u. Liebig, Pogg. Ann. I, 87. u. Schweigg. J. XLI, 179. — Aubert, Peliſſier u. Gay-Luſſac, Pogg. Ann. XVII, 357. — Del Bue, Bereitung des Knallqueckſ. Ann. d. Pharm. X, 88.

3261. Bringt man die Nitrate des Silbers oder Queckſilbers mit Alkohol und Salpeterſäure zuſammen, ſo bilden ſich in der Siedhitze eigenthümliche Silber- oder Queckſilberſalze, die man knallſaure Salze genannt hat. Dieſe enthalten eine beſondere Säure, welche Knallſäure genannt wurde. Obgleich die Analyſe lehrte, daß die Knallſäure durch Cyan und Sauerſtoff repräſentirt wird, weshalb ſie eine Art Cyanſäure iſt, ſo iſt doch wünſchenswerth, daß die Chemiker dieſen Namen beibehalten, weil er an die ſchreckliche Gefahr erinnert, der man ſowohl bei der Bereitung als bei Handhabung dieſer Körper ausgeſetzt iſt, und die bereits ſo manches Opfes ſchon forderten.

Das Knallqueckſilber wurde von Howard zuerſt dargeſtellt, deſſen ſchöne Unterſuchungen über die Meteorſteine und die Raffinirung des Zuckers das Intereſſe der Naturforſcher ſowohl, als der Techniker ſo lebhaft in Anſpruch nahmen.

Dieſe Körper waren früher nur unvollkommen analyſirt worden, als Liebig zuerſt darlegte, daß ſie alle eine eigenthümliche Säure gemeinſchaftlich enthalten, welche als die Urſache ihrer explodirenden Eigenſchaft angeſehen werden muß. Bald darauf haben Gay-Luſſac und Liebig die Natur derſelben durch ſehr genaue Analyſen näher beſtimmt.

Es ergab ſich daraus, daß die knallſauren Salze eine Säure enthalten, die nicht iſolirt dargeſtellt werden kann, deren Zuſammenſetzung aber ſich ausdrücken läßt durch

4 At. Kohlenſtoff . .	153,04	35,5
2 At. Stickſtoff . . .	177,02	41,1
1 At. Sauerſtoff . .	100,00	23,4
	430,06	100,0

oder auch durch

2 At. Cyan	330,06	76,6
1 At. Sauerſtoff . .	100,00	23,4
	430,06	100,0

Dieſe Säure iſt alſo iſomeriſch mit der *eigentlichen* Cyanſäure, allein ihrem Verhalten nach iſt ſie *gänzlich* verſchieden von dieſer.

Bis jetzt waren alle Verſuche zur Darſtellung ſowohl der reinen als der hydratiſchen Knallſäure vergebens. Wenn man ſie aus ihren Verbindungen mit Baſen abzuſcheiden ſucht, ſo vereinigen ſich ihre Elemente in andern Verhältniſſen, oder verbinden ſich mit den Beſtandtheilen des Waſſers, um neue Produkte zu bilden. Die Sauerſtoffſäuren verwandeln ſie in Blauſäure und Ammoniak, welches Reſultat ſich nicht erklären läßt, wenn man nicht die Bildung einer dritten ſauerſtoffhaltigen Verbindung annimmt, welche aber bis jetzt noch nicht aufgefunden worden iſt. Die Waſſerſtoffſäuren liefern neue Säuren, welche aus Cyan und dem elektronegativen Beſtandtheil der Waſſerſtoffſäure zuſammengeſetzt ſind. So erzeugen z. B. die Chlor- und Jodwaſſerſtoffſäure Blauſäure und es bleibt in der Flüſſigkeit ein neuer ſaurer Körper aufgelöſt, welcher aus Chlor oder Jod, Kohlenſtoff, Stickſtoff und Waſſerſtoff beſteht, deſſen Verhalten aber bisher noch nicht näher unterſucht worden iſt. Der Schwefelwaſſerſtoff erzeugt keine Blauſäure, aber eine ſaure

Flüſſigkeit, die ihrem Verhalten nach der Schwefelblauſäure ſehr ähnlich iſt. Die meiſten Verſuche, die Knallſäure iſolirt darzuſtellen, wurden mit knallſaurem Silber gemacht.

Behandelt man das Knallſilber mit einer Auflöſung von Kali, Natron, Baryt oder Aetzkalk, ſo fällt die Hälfte des Silberoxydes nieder und man erhält ein leichter auflösliches Salz, in welchem das Alkali an die Stelle des gefällten Silberoxydes getreten iſt. Die neue Verbindung iſt ein Doppelſalz von Silber und der neuen Baſis. Behandelt man ſie mit Salpeterſäure, ſo bemächtigt ſich dieſe der ſtärkſten Baſis und es bildet ſich ein Niederſchlag von doppeltknallſaurem Silber, welches wie das neutrale Salz explodiren kann. Dieſe Eigenſchaft, ſaure Salze und Doppelſalze zu geben, beſitzen die Verbindungen der Knallſäure mit den meiſten Baſen.

Erhitzt, ſtößt oder reibt man die knallſauren Salze, ſo zerſetzen ſie ſich, indem ſie gewaltſam explodiren und dadurch ſehr gefährlich wirken können.

3262. Knallſaures Queckſilber. (Fulminate de mercure.) Man erhält es, indem man einen Theil reines Queckſilber in zwölf Theilen Salpeterſäure von 38° oder 40° auflöſt. Man giebt zur erkalteten Auflöſung eilf Theile Alkohol von 0,85. Das Gemenge wird im Waſſerbad erhitzt und kocht bald; man nimmt es vom Feuer, ſobald die Flüſſigkeit anfängt ſich zu trüben. Das Kochen dauert nun fort und nimmt in dem Maaße zu, daß die Flüſſigkeit ſelbſt aus dem Gefäße ſteigen würde, wenn man nicht nach und nach Alkohol zugießen würde, und zwar ſo viel als bereits angewendet worden. Bei dieſer Reaction entbindet ſich eine Menge weißer und dicker Dämpfe, welche aus Salpeterſäure, Alkohol und Salpeteräther beſtehen; es entwickelt ſich ferner Kohlenſäure, Stickſtoff und verſchiedene Oxyde des Stickſtoffs, wobei auch Queckſilberdämpfe mit fortgeriſſen werden. Sobald das Kochen gänzlich aufgehört hat, läßt man die Flüſſigkeit erkalten; es ſetzt ſich dann Knallqueckſilber ab, welches man von der darüber ſtehenden Flüſſigkeit dekantirt und auf ein Filter bringt. Es iſt gelblich grau; um es von dem oft noch eingemengten Queckſilber zu trennen,

löſt man es in kochendem Waſſer auf und kryſtalliſirt es mehreremal um; es bildet dann kleine dendritiſche weiße Kryſtalle, die Seidenglanz zeigen und ſich weich anfühlen. Durch Abrauchen der ſauren ſowohl, als der von den verſchiedenen Kryſtalliſationen herrührenden Mutterlaugen erhält man noch ein neues Quantum dieſes Salzes.

Das Knallqueckſilber detonirt, wenn es bis auf 186° erhitzt wird oder einen heftigen Stoß erleidet, äußerſt gewaltſam; ebenſo bewirkt der elektriſche Funke oder die Funken eines Feuerſtahls die Detonation. Daſſelbe erfolgt auch durch den bloſen Kontakt mit konzentrirter Schwefelſäure und Salpeterſäure. Bei der Exploſion entbindet ſich Kohlenſäure und Stickſtoffgas, und wenn das Salz feucht iſt, ſo entbindet ſich auch etwas Ammoniak. Howard verſuchte es als Schießpulver anzuwenden, aber die Exploſion geht ſo ſchnell vor ſich, daß der Flintenlauf zerreißt, ehe noch die Kugel hinausgeſchleudert werden kann. Dieſe Erſcheinung zeigt ſich übrigens bei allen Knallpulvern.

Das Knallqueckſilber hat die Formel $HgO, C^4 Az^2 O$ und iſt demnach zuſammengeſetzt aus

4 At. Kohlenſtoff	. .	153,04	8,6
2 At. Stickſtoff	. .	177,02	9,8
2 At. Sauerſtoff	. .	200,00	11,1
1 At. Queckſilber	. .	1265,80	70,5
		1795,86	100,0

Aus dieſer Formel ergiebt ſich, daß, wenn dieſe Subſtanz detonirt, ſich nur zwei Volume Kohlenſäure und zwei Volume Stickſtoff erzeugen können. Zwei Atome Kohlenſtoff müſſen als Rückſtand bleiben; das Queckſilber ſelbſt geht dabei als Dampf vereinigt mit den Gaſen fort.

Ein Gramm dieſes knallſauren Salzes würde demnach 0,155 Kohlenſäure oder Stickſtoff, bei 0° und 0,76 Meter Barometerſtand gemeſſen, geben. Im Exploſionsmomente nehmen dieſe ausgedehnten Gaſe wenigſtens den doppelten Raum ein. Der Queckſilberdampf, der ebenfalls Gas iſt, bildet genau ein eben ſo großes Volum als die ſich entbindenden permanenten Gaſe, demnach liefert alſo dieſes knallſaure Salz

im Detonationsmomente ebenſo viel Gas, als das Schieß- pulver, obſchon nur die Hälfte davon permanentes Gas iſt.

Da dieſes knallſaure Salz die Baſis der Zündhütchen bildet, ſo iſt es nicht unwichtig, über die im Momente der Exploſion ſtattfindende Reduktion des Queckſilbers Betrachtungen anzuſtellen. Wenn dieß für einzelne Jäger ohne Nachtheil iſt, ſo muß es ſich doch ganz anders bei einem Soldaten in der Linie verhalten, deſſen Kleider ganz imprägnirt werden von dem Queckſilber, das vom Zündhütchen ſeines Nachbars herrührt.

Kocht man das Knallqueckſilber mit Aetzkali oder einer alkaliſchen Erde, ſo zerſetzt es ſich, indem es die Hälfte ſeiner Baſis abgiebt und Doppelſalze bildet, in welchen das Alkali das gefällte Queckſilberoxyd erſetzt.

Das kalihaltige Doppelſalz, deſſen Bereitung nicht immer gelingt, ſetzt ſich in gelben ſternförmig gruppirten Kryſtallen ab, welche in der Hitze detoniren. Wird das kryſtalliſirte Salz wieder aufgelöſt, ſo kryſtalliſirt es nicht mehr und die Flüſſigkeit wird beim Erkalten milchig. Oft erhält man ſtatt des kryſtalliſirten Salzes ein gelbes Pulver, das nicht detonirt.

Man erhält ein ammoniakhaltiges Salz, indem man das knallſaure Queckſilber bei gelinder Wärme in Aetzammoniak auflöſt. Während des Erkaltens ſetzt ſich das Doppelſalz ab; es iſt gelb, körnig und detonirt äußerſt heftig. Läßt man das Gemenge kochen, ſo erhält man ein hellgelbes Pulver, welches nicht explodirt.

Die knallſauren Doppelſalze, welche Queckſilberoxyd enthalten, ſind bis jetzt noch wenig unterſucht worden. Wir werden länger bei den entſprechenden knallſauren Silberſalzen verweilen.

3263. Das knallſaure Queckſilber wird jetzt gewöhnlich zu den Zündhütchen genommen, wegen ſeiner leichten Entzündung, und beſonders auch deshalb, weil es auf das Eiſen gar nicht einwirkt, während andere früher verſuchte detonirende Gemiſche daſſelbe roſten machen.

Dieſes knallſaure Salz detonirt leicht durch den Stoß des Eiſens auf Eiſen, minder leicht ſchon, wenn man mit

Eiſen auf Bronze ſtößt, noch minder gut durch Schläge von Marmor auf Glas, Marmor auf Marmor oder Glas auf Glas. Uebrigens kann man ſich noch ſicher darauf verlaſſen, daß jeder Schlag die Exploſion hervorruft. Schwierig gelingt es jedoch durch Eiſen auf Blei und gar nicht mit Eiſen auf Holz.

Auch durch Reiben entzündet es ſich noch, allein die Stoffe reihen ſich dann in anderer Ordnung aneinander. Es gelingt gut mit Holz auf Holz, dann mit Marmor auf Marmor und endlich mit Eiſen auf Holz oder auf Marmor. Das kryſtalliſirte knallſaure Salz detonirt leichter als das pulveriſirte.

Mit fünf Prozenten Waſſer befeuchtet, verliert das knallſaure Queckſilber viel von ſeiner Entzündlichkeit. Es detonirt jedoch durch den Stoß des Eiſens gegen Eiſen; allein es iſt nur der geſtoßene Antheil allein, welcher brennt; es erzeugt ſich keine Flamme und die Entzündung verbreitet ſich nicht bis zu den nächſten Theilen. Durch Reiben von Holz auf Holz wird derſelbe Effect erzeugt. Wird es durch einen rothglühenden Körper entzündet, ſo verpufft es gleich dem Schießpulver, welches mit 15 Proz. Waſſer angefeuchtet wird.

Mit zehn Proz. Waſſer entzündet ſich das knallſaure Salz noch ſchwieriger; es verſchwindet aber durch den Stoß des Eiſens auf Eiſen, allein ohne Flamme und Geräuſch.

Mit dreißig Prozent Waſſer erleidet es nur höchſt ſelten Detonation; ſie findet nur zuweilen ſtatt unter der hölzernen Reibkeule, wenn ſie auf Marmor bewegt wird, worauf man bei Bereitung der Zündhütchen das knallſaure Salz reibt. Dieſe Detonation iſt ſehr beſchränkt und kann ſelbſt für den Arbeiter, der den Läufer in der Hand führt, nicht nachtheilig werden.

Wie früher ſchon erwähnt worden, das Knallqueckſilber wirkt im Exploſionsmomente auf alle in der Nähe befindlichen Körper als Bewegungsmittel von außerordentlicher Schnelligkeit. Die Pfriemen aus Gußſtahl, mit denen man dieſes Pulver in einigen Fabriken auf dem Boden der kupfernen Hütchen feſtpreßt, ſind durch die von Zeit zu Zeit ſich ereignenden Exploſionen ganz gefurcht, obſchon die Gaſe leicht

durch die im Pfriemen befindlichen Oeffnungen fortgehen können. Es würde ſonach jede Waffe bald durch den Gebrauch eines ähnlichen Pulvers zerſtört werden.

Wir laſſen hier einige Reſultate folgen, welche aus Verſuchen hervorgegangen ſind, die die Ausmittlung der Exploſionseffecte dieſes Knallpulvers zum Zwecke hatten.

30 Grammen deſſelben auf dem Boden eines Faſſes entzündet, ſchlugen ein Loch hinein, das ſo groß wie das einer vierpfündigen Kanonenkugel war.

25 Grammen riſſen ein auf die Erde gelegtes Brett in Stücken und wühlten ein Loch in die Erde.

25 Grammen, welche unter ein Faß ohne Boden gelegt wurden, riſſen daſſelbe bei der Detonation in Stücke.

Eine Vertiefung im Stahl von drei Kubickmillimeter Inhalt, deren Wände 3 Millimeter dick waren, wurden durch die Exploſion des darin befindlichen Knallqueckſilcers zerſprengt.

25 Grammen Knallqueckſilber, das an offner Luft detonirte, entzündete eine andere Portion, die ſich in einer Entfernung von 5 Centimetern befand, dagegen detonirte eine zweite 12 Centimeter entfernt liegende Portion nicht.

Läßt man ein ſogenanntes Lauffeuer von Knallqueckſilber detoniren, das mit Schießpulver bedeckt iſt, ſo wird dieſes fortgeſchleudert, ohne ſich zu entzünden. Entzündet man dagegen das Pulver zuerſt, ſo macht dieß bald das Knallqueckſilber detoniren, welches letztere dann den Reſt des Pulvers zerſtreut, ohne ihm zur Verpuffung Zeit zu laſſen. Dieſe Effecte beweiſen, wie ſchnell das Knallqueckſilber detonirt und geben eine Art von Maaßſtab dafür.

Die durch die Exploſion des Knallqueckſilbers entwickelte Expanſivkraft iſt bedeutend größer als die des beſten Pulvers. Man hat ſich davon überzeugt, indem man unter einem hohlen Kupferſtück Knallqueckſilber explodiren ließ, wodurch dann jenes 15 bis 30 mal höher emporgeworfen wurde.

Dieſe verſchiedenen Verſuche erklären zur Genüge die furchtbaren Wirkungen dieſer Exploſionen, welche bereits mehrere Fabriken, die ſich in Frankreich mit der Verfertigung

der Zündhütchen beſchäftigen, zerſtört haben. Einige Pfunde dieſes Körpers können ein ganzes Fabrikgebäude vernichten. Man muß deshalb die Fabrikanten zwingen, die Werkſtätten abzutheilen, ſo daß jeder Arbeiter getrennt von dem andern arbeitet; ferner muß dieſelbe Vorſicht bei Aufbewahrung der fertigen Zündhütchen angewendet werden, welche ſtets nur in kleinen Portionen in abgeſonderten Magazinen an einzelnen von einander abgeſchiedenen Räumen niedergelegt werden ſollten; dieſe Magazine müſſen ganz entfernt von Wohnungen ſich befinden. Andere Vorſichtsmaaßregeln müſſen noch bei dem Transporte dieſer Zündhütchen beobachtet werden, denn auch hierbei können noch die gefährlichſten Unfälle ſtatt finden, wenn man nicht vorſichtig zu Werke geht.

3264. Das Knallqueckſilber bildet ſtets die Hauptſubſtanz der Zündhütchen; man wendet es theils rein, theils mit Pulverſtaub, theils auch bloß mit Salpeter gemengt, an. Dieſe Zuſätze haben den Zweck, die allzuraſche Exploſion etwas zu ſchwächen und die Zündhütchen mehr zur weitern Fortpflanzung der Entzündung geeignet zu machen. Man nimmt dann auf zehn Theile Knallqueckſilber, höchſtens ſechs Theile Pulverſtaub. Allein aus dem früher Geſagten iſt klar, daß ein knallſaures Salz bei der Detonation die Hälfte ſeines Kohlenſtoffs als Rückſtand läßt, und daß ſonach der Salpeter der einzige Beſtandtheil des Pulvers iſt, der eine nützliche Wirkung äußern kann, indem er zur Verbrennung dieſer Kohle dient. Dieß mag der Grund ſeyn, der einige Fabrikanten bewogen hat, ihr Knallqueckſilber mit Salpeter zu mengen. Andere dagegen verwerfen dieß und halten die Miſchung für gefährlich, weil durch das Mengen beider Körper eine Reibung ſtatt findet, welche die Exploſion leicht verurſachen kann.

Die gewöhnlichen Zündhütchen ſind unter dem Namen Kupferzündhütchen (amorces à capsules) bekannt; ſie enthalten ungefähr ſechzehn Milligrammen Knallqueckſilber. Es giebt außer dieſen noch andere, welche man Zündpillen (amorces cirées) nennt; dieſe enthalten kleine Pillen, die aus unge-

fähr drei und dreißig Milligrammen Knallqueckſilber beſtehen, das mit Wachs inkorporirt wird.

Aus einem Kilogramm Queckſilber erhält man durch das oben angegebene Verfahren ein Viertel Kilogramm Knallqueckſilber, welches ungefähr 40,000 Kupferzündhütchen liefert.

Man läßt das Knallqueckſilber ſich abſetzen, gießt die Mutterlauge ab, wäſcht es zwei bis dreimal durch Dekantiren und läßt es dann trocknen. Da es zum Theil kryſtalliniſch iſt, ſo ſiebt man es in einigen Fabriken, um die Kryſtalle vom Pulver abzuſcheiden; allein gerade dieſe Operation, welche ſtreng verboten werden ſollte, iſt oft Urſache der Exploſionen, welche ſo furchtbar wirken, denn es wurde bereits oben bemerkt, daß das Knallqueckſilber äußerſt leicht durch Reiben detonirt.

Am beſten iſt es, wenn man das Knallqueckſilber, wie es erhalten wurde, in kleinen Mengen auf eine Marmortafel legt und mit dreißig Prozent Waſſer befeuchtet; hierauf giebt man den Pulverſtaub oder den Salpeter hinzu und reibt nun das Gemenge mit einem hölzernen Läufer, um einen Brei zu bilden, den man in die kupfernen Hütchen vertheilt *).

---

*) Der gefälligen Mittheilung des Hrn. Wolf in Schweinfurth, der früher ſich mit der Verfertigung der Zündhütchen im Großen beſchäftigte, verdanken wir nachſtehende ausführliche Notizen über die Fabrikation derſelben.

Bereitung des Knallqueckſilbers.

In einen geräumigen Glaskolben von 8—9 Maaß Inhalt werden auf 15 Loth Queckſilber 3 3/4 Pfd. reine ſalzſäurefreie Salpeterſäure von 38—40° B. gethan und im Sandbad allmählig und zwar ſo lange erwärmt, bis die gänzliche Auflöſung des Queckſilbers erfolgt iſt. Sollte hierbei der Kolben zu heiß geworden ſeyn, ſo nimmt man ihn aus dem Sandbad und ſtellt ihn auf einen Strohkranz, damit er ſo weit abkühlt, daß man die Hand bequem an dem Boden deſſelben halten kann. Nun werden 3 Pfd. Weingeiſt von 0,85 ſp. Gew. raſch in den Kolben gegoſſen und derſelbe zurück in das Sandbad gebracht. Würde der Weingeiſt in die noch zu heiße Auflöſung gegoſſen, ſo iſt die Gasentwicklung zu raſch und die ſich entwickelnden Dämpfe von Salpeteräther können ſich ſogar entzünden, wodurch leicht ein Zerſpringen des Kolbens bewirkt wird. Nachdem der Weingeiſt zugegoſſen worden, fängt die Flüſſigkeit zu kochen an; man wartet nun ab, bis die Dampfbläschen, welche anfangs vom Boden des Kolbens in der Mitte aufſteigen und zerplatzen, bis an den Rand des Kolbens ſich hinziehen, und nimmt ihn dann aus dem Sandbad.

3365. **Knallſaures Silber.** (Fulminate d'argent.) Behufs deſſen Bereitung bringt man in einen Kolben von ½ Liter Inhalt 45 Grammen Salpeterſäure von 38—40°

Gewöhnlich wird nun die Flüſſigkeit trübe und es entwickeln ſich viele Dämpfe, wenn der Niederſchlag beginnt. Das ſicherſte Kennzeichen, daß die Reaction der ſauren Auflöſung auf den Weingeiſt weit genug gediehen, iſt immer das Erſcheinen der Bläschen am Rande des Kolbens. Beachtet man dieſes Moment, ſo wird man wenig oder gar kein reduzirtes Queckſilber in der Maſſe erhalten, und ſollte der erſtere Fall wirklich ſtatt finden, ſo iſt die Ausbeute an Knallqueckſilber wenigſtens der angewendeten Menge von metalliſchem Queckſilber gleich; im letztern Falle aber erhält man aus 15 Loth Metall, 16 bis 16 1/2 Loth knallſaures Salz. Würde der Kolben zu lange im Sandbad gelaſſen, ſo wird durch die fortgeſetzte Einwirkung der Wärme das Knallqueckſilber wieder in ein anderes Queckſilberſalz verwandelt. Der erhaltene kryſtalliniſche Niederſchlag wird auf ein Filter gebracht, wiederholt ausgewaſchen und im Schatten getrocknet.

Anfertigung der Maſſe zum Füllen der Zündhütchen.

Auf 1 Pfund Knallqueckſilber nimmt man 7 Loth gereinigten und geſchmolzenen fein geſtoßenen Salpeter, 1 1/2 Loth fein pulveriſirten Schwefel und eine Auflöſung von Benzoeharz, welche letztere man vorher aus etwa 2 Loth Benzoe und 1 1/4 Pfd. Weingeiſt bereitet hat. Man reibt nun das Gemenge, welches mit einer hinreichenden Quantität Benzoeauflöſung begoſſen wird, auf einem Stein mittelſt eines Läufers, wobei man, da die Maſſe feucht iſt, keine Gefahr läuft. Die geriebene Maſſe wird hierauf mit einem hölzernen Spatel gekörnt und durch ein Haarſieb geſiebt, um ſie in Pulverform zu erhalten.

Verfertigung der Kupferhütchen.

Ganz gleichmäßig dünngewalztes Kupferblech wird vermittelſt eines Durchſchneiders in runde Plättchen geſchnitten nnd dieſe dann durch Schraubenpreſſen, welche ſich durch eine halbe Drehung um zwei Zoll heben, mittelſt eines Bunzen durch das Brett gedrückt und zu Schüſſelchen geformt. Die dritte Schraubenpreſſe hat an dem Bunzen einen feinen Ring genau in der Höhe angedreht, welche das Kupferhütchen erhalten ſoll und ſtreckt das Schüſſelchen im Durchgehen durch das Brett mehr aus, während der vorhandene Ring es beim Durchgange abſcheidet. Die nun fertigen Kupferhütchen werden durch häufiges Umdrehen in einem Faß mit Seifenwaſſer geſcheuert und durch Reiben in einem Sack mit Sägeſpänen getrocknet und polirt.

Füllen der Kupferhütchen mit Maſſe.

Hierzu ſind 4 Vorrichtungen erforderlich, nämlich: 1.) Der **Löffel**, eine ſtählerne Platte 3 1/2 Zoll breit und 6 Zoll lang, mit einer Handhabe zum Halten verſehen; über dieſer Platte befindet ſich eine zweite ebenſo große ſtählerne Platte, welche mit einem Scharnier zum Auf- und Niederklappen

Baumé und ein halbes Frankenſtück *). Sobald das Silber aufgelöſt iſt, gießt man die Flüſſigkeit in 60 Grammen Alkohol von 85° und erhitzt das Gemenge bis zum Kochen. Es trübt ſich die Flüſſigkeit bald und ſetzt knallſaures Silber ab. Man nimmt nun den Kolben vom Feuer und gießt nach und nach noch 60 Grammen Weingeiſt hinzu, um das Kochen etwas zu vermindern, welches nun von ſelbſt fortgeht.

Sobald das Kochen endlich aufgehört hat, läßt man die Maſſe erkalten, bringt das Knallſilber auf ein Filter und ſüßt es mit deſtillirtem Waſſer aus, bis dieſes nicht mehr ſauer reagirt. Das knallſaure Silber iſt dann weiß und rein. Man breitet hierauf das Filter auf einem durch Waſſerdampf erwärmten Teller aus. In einigen Stunden iſt das Salz trocken und wiegt nun ebenſo viel als das angewandte Silber.

Das Knallſilber detonirt bei 100° nicht, ja ſelbſt bei 130° noch nicht; aber ſchon durch ganz ſchwaches Reiben zwiſchen zwei harten Körpern wird die Detonation bewirkt,

verſehen iſt. Durch die obere Platte ſind 50 Löcher durchgebohrt, die etwas weiter ſind als die Kupferhütchen; in dieſe Löcher werden die Hütchen geſchüttet und fallen der Schwere halber größtentheils auf ihren Boden; diejenigen, welche noch mit dem Boden nach oben gekehrt ſeyn ſollten, werden mit einem Federkiel, an dem gebrannter Kautſchuck befeſtigt iſt, leicht umgekehrt. 2.) Die **Schüttmaſchiene**, ein meſſingenes Käſtchen, deſſen 2 Böden auch 50 ebenſo große und ebenſo weit von einander entfernte Löcher haben und zwiſchen welchen Böden ſich ein dritter verſchiebbarer mit 50 Löchern verſehener Boden befindet, welcher, wenn er eingeſchoben iſt, genau auf die Löcher des obern Bodens paßt, ſo daß wenn dieſe ſich mit Maſſe füllen, jener beim Zurückziehen die Maſſe in die 50 Hütchen fallen läßt, die im Löffel befindlich ſind. 3.) Der **Stifthalter**, ein Meſſingſtück, in deſſen 50 Löchern die ſtählernen Stifte ſtecken, die die Maſſe in den Hütchen feſtpreſſen ſollen: es müſſen daher jene Stifte gerade in dieſe hineinpaſſen. 4.) Die **Walzen**, unter welchen der Löffel mit dem Stifthalter gebracht und durch Drehen derſelben mittelſt der Kurbel die Maſſe feſtgepreßt wird.

Da die Erfahrung lehrte, daß die Zündhütchen, in welchen die Maſſe unbedeckt auf dem Boden ſich befindet, öfter verſagten, indem ſie feucht wurden, ſo vervollkommnete man ſie in neuſter Zeit in der Art, daß die Maſſe am Boden des Zündhütchens noch mit einem Käppchen von dünnem Kupferblech bedeckt wird, wodurch ſie gegen den Zutritt der Feuchtigkeit geſchützt iſt.
A. u. E.

*) Ein halber Franken in Silber wiegt 2,50 Grm. und enthält 10 Prozent oder 0,250 Grm. Kupfer.
A. u. E.

ſogar wenn es im Waſſer zerrührt wird, und um ſo leichter wenn es trocken iſt, beſonders aber wenn es dabei noch erwärmt wird. Man muß deshalb weiche Holzſtäbe und Papierlöffelchen bei Bereitung und Behandlung deſſelben anwenden. Man darf auch kein Knallſilber in die Hand nehmen, denn ſchon die Detonation einiger Dezigrammen würde den Verluſt derſelben nach ſich ziehen. Nie muß man daſſelbe aufbewahren und ſtets davon nur ſo viel bereiten als man unmittelbar anwenden will.

Man erhält das Knallſilber auch durch folgendes von Brugnatelli angegebene Verfahren. Man bringt 50 Gran geſchmolzenes, fein pulveriſirtes ſalpeterſaures Silber mit einer halben Unze lauwarmem Alkohol in ein geräumiges Glas. Hierauf giebt man eine halbe Unze rauchende Salpeterſäure auf einmal hinzu, worauf die Maſſe ins Kochen geräth, und ſobald nun das ſchwarze Pulver, das ſich am Boden des Gaſes abſetzt, wieder weiß geworden, gießt man kaltes Waſſer hinzu, wodurch die Reaction plötzlich aufhört. Die ganze Operation iſt in einigen Minuten vollendet.

Das Knallſilber iſt ein kryſtalliniſches Pulver; es röthet die Lakmustinktur; an der Luft und im Lichte verändert es ſich langſam, färbt ſich roth und zuletzt ſchwarz. Es löſt ſich in ſechs und dreißig Theilen kochenden Waſſers auf, und kryſtalliſirt beim Erkalten der Flüſſigkeit in kleinen weißen Nadeln. Sein Geſchmack iſt ſehr ſtark metalliſch. Es iſt ſehr giftig und bewirkt ſchon in kleinen Gaben tödtliche Konvulſionen. Man hat es zur Vergiftung der Mäuſe vorgeſchlagen.

Dieſes Salz detonirt faſt mit derſelben Heftigkeit wie das Ammoniakſilber und weit heftiger als Knallqueckſilber und Knallgold. Ein Viertel Gran Knallſilber auf glühende Kohlen geworfen, detonirt ebenſo ſtark als ein Piſtolenſchuß. Es explodirt durch den elektriſchen Funken, durch Reiben mit rauhen Körpern und durch den Stoß mit harten Körpern. Schlägt man mit einem Hammer darauf oder berührt es mit einem mit konzentrirter Schwefelſäure befeuchteten Glasſtab, ſo detonirt es äußerſt heftig. Wenn es erwärmt oder den Sonnenſtrahlen ausgeſetzt wird, detonirt es ſchon bei der leiſeſten Berührung.

Eine kleine Portion dieſes Salzes auf eine Spielkarte gebracht, explodirt ſehr ſtark, wenn man dieſe über Kerzenlicht erhitzt.

Ein bekanntes Spielzeug ſind die Knallfidibus; ihre Verfertigung iſt leicht. Mittelſt einer Auflöſung von Gummi oder Leim befeſtigt man an das Ende zweier Streifen aus ſtarkem Papier etwas grobes Glaspulver auf einer Fläche von ungefähr einem Viertelszoll. Man ſtreut nun etwas Knallſilber auf die Papierſtreifen, ſowohl oberhalb der Stelle, wo ſich das Glaspulver befindet, als auf die mit Gummiwaſſer befeuchtete Stelle. Wenn ſie trocken ſind, ſo nimmt man zwei davon, legt ſie aufeinander, indem man die beſtreuten Stellen nach innen zukehrt, ſo daß ſie einander ſehr nahe ſind, ohne ſich jedoch zu berühren. Man umgiebt nun das Ende jeder beſtreuten Stelle mit einer dünnen Hülle, die ſie zuſammenpreßt, ohne daß ſie dieſelbe aber hindert über den andern Streifen hin zu gleiten. Zieht man dann die beiden Streifen nach entgegengeſetzter Richtung, ſo detonirt das Pulver durch die entſtehende Reibung.

Man verfertigt auch kleine Papiertütchen, in welche man Glaspulver mit Knallſilber bringt; wirft man dieſe Tütchen gewaltſam auf die Erde oder tritt mit dem Fuße darauf, ſo erfolgt die Exploſion. Dieſe Spielerei iſt nicht ganz gefahrlos und namentlich können durch den Transport dieſes Spielzeugs leicht Exploſionen entſtehen; man darf deshalb nie viele zuſammenpacken.

Bei Unterſuchungen, die man mit dem Knallſilber anſtellt, muß man jeder Zeit beachten, daß dieſer Körper zwar nicht detonirt, wenn er nur bis 100 oder ſelbſt bis 130° erhitzt wird, daß er aber bei dem leiſeſten Stoße zwiſchen zwei harten Körpern, ſogar unter Waſſer ſchon explodirt. Demungeachtet aber kann man ihn in einem Porzellanſchälchen mit einem abgerundeten Kork oder mit dem Finger zerreiben, wenn er zuvor mit der 40fachen Gewichtsmenge Kupferoxyd gemengt worden iſt. Dieſes Gemenge detonirt nicht mehr, wenn es erhitzt wird; man kann alſo bei der Analyſe des Knallſilbers gerade ſo verfahren, als wenn es ſich um irgend

eine organiſche Subſtanz handelte. Man findet ſo leicht die Menge des darin vorhandenen Kohlenſtoffs und Stickſtoffs.

Wollte man die Natur der bei der Zerſetzung des Knallſilbers durch Wärme ſich bildenden Produkte genau beſtimmen, ſo müßte man zuvor ein Mittel erfinden, um die Zerſetzung ohne Exploſion bewerkſtelligen zu können. Mengt man die knallſauren Salze mit pulverigen nicht detonirenden Körpern, ſo verlieren ſie im Allgemeinen ihre explodirenden Eigenſchaften. Das fein pulveriſirte Glas jedoch wurde erfolglos verſucht, denn im Momente des Mengens fand immer Exploſion ſtatt. Beſſer eignete ſich das Chlorkalium; das Gemenge detonirt nicht, allein durch Anwendung von Wärme bildet ſich Chlorſilber und die Reaction wird dadurch komplizirt. Das ſchwefelſaure Kali bietet dieſe Unbequemlichkeit nicht dar. Miſcht man das Knallſilber damit und deſtillirt das Gemenge, ſo entbindet ſich Kohlenſäure und Stickſtoff, indem es in ein Untercyanid übergeht. Die folgende Formel drückt dieſe Reaction aus:

$$C^4\,Az^2\,O^2\,Ag = C^2\,O^2 + Az + C^2\,Az\,Ag.$$

Das Knallſilber enthält:

4 At. Kohlenſtoff	. .	153,04	8,1
2 At. Stickſtoff	. .	177,02	9,4
2 At. Sauerſtoff	. .	200,00	10,7
1 At. Silber	. . .	1350,00	71,8
		1880,06	100,0

Doppeltknallſaures Silber. Man erhält es, indem man das vorige Salz durch Kali, Natron, Kalk oder Baryt zerſetzt. Es ſetzt ſich Silberoxyd ab und ein Doppelſalz mit alkaliſcher Baſis bildet ſich. Filtrirt man die Flüſſigkeit und miſcht ſie nachher mit Salpeterſäure, ſo bemächtigt ſich dieſe der alkaliſchen Baſis und das ſaure Silberſalz fällt dann als weißes, in kaltem Waſſer wenig lösliches Pulver nieder, das ſich jedoch in kochendem Waſſer leicht auflöſt und beim Erkalten aus der Auflöſung kryſtalliſirt. Erhitzt man dieſes Salz, ſo detonirt es heftig.

Knallſaures Kali-Silberoxyd. Man bereitet es, indem man das knallſaure Silber durch Aetzkali zerſetzt. Die filtrirte Flüſſigkeit iſt braun gefärbt, allein dieſe Farbe ver-

ſchwindet, wenn man ſie kochen läßt. Es ſetzt ſich, ſobald das Kali einzuwirken beginnt, Silberoxyd ab, allein nicht das ganze freigewordene Quantum. Eine beträchtliche Menge fällt noch während des Abrauchens nieder. Man erreicht noch beſſer den Zweck, wenn man das knallſaure Silber durch Chlorkalium zerſetzt, welches die Hälfte des Silber niederſchlägt und das lösliche Doppelſalz bildet, welches durch den hier vorhandenen Ueberſchuß von Chlorkalium nicht zerſetzt wird. Dieſes Salz kryſtalliſirt in weißen glänzenden Nadeln, ſchmeckt metalliſch, reagirt nicht und löſt ſich in acht Theilen kochenden Waſſers auf. Es detonirt ſowohl durch den Stoß als durch Wärme. Durch Chlormetalle wird es nicht gefällt.

Knallſaures Natron-Silberoxyd. Man bereitet es wie das vorhergehende. Es iſt löslicher und kryſtalliſirt in kleinen metalliſch glänzenden Schuppen von röthlich brauner Farbe.

Knallſaures Ammoniak-Silberoxyd. Man erhält eine neutrale Verbindung, wenn man das Doppeltknallſaure Silber durch Ammoniak ſättigt und die Flüſſigkeit kryſtalliſiren läßt. Es detonirt heftig. Löſt man dieſes Neutralſalz unter Mitwirkung der Wärme auf, ſo liefert die Flüſſigkeit ein baſiſches Salz in weißen glänzenden körnigen Kryſtallen, welche metalliſchen Geſchmack beſitzen, und durch die leiſeſte Berührung, ſelbſt wenn ſie noch unter dieſer Flüſſigkeit liegen, explodiren; allein ſobald die Flüſſigkeit einen Ammoniaküberſchuß enthält, pflanzt ſich die Detonation nicht von einem Korn zum andern fort. Dieſe Verbindung erfordert bei ihrer Behandlung die größte Vorſicht, indem ſie viel leichter und dreimal ſtärker als eine ähnliche Doſis neutrales knallſaures Silber detonirt, weshalb ſie außerordentlich gefährlich werden kann.

Knallſaurer Baryt-Silberoxyd. Es kryſtalliſirt in ſchmutzig weißen Körnern, löſt ſich ſchwer im Waſſer und detonirt ſtark.

Knallſaurer Strontian-Silberoxyd. Dieſes Salz gleicht dem vorhergehenden.

Knallſaurer Kalk-Silberoxyd. Es ſind kleine kryſtalliniſche gelbliche und ſchwere Körner, welche ſich leicht in kaltem Waſſer auflöſen.

Knallſaure Magneſia-Silberoxyd. Man kennt zwei Salze dieſer Art; das eine iſt ein roſenrothes unlösliches Pulver, welches nicht explodirt, ſondern nur dekrepitirt; das andere ſetzt ſich in haarförmigen weißen Kryſtallen ab, welche ſtark detoniren.

Außer dieſen Doppelſalzen laſſen ſich auch noch einfache Doppelſalze darſtellen, wenn man das Queckſilber oder Silber durch leichter oxydirbare Metalle, als ſie ſind, fället. Bis jetzt ſind die folgenden näher unterſucht worden.

Knallſaures Eiſen. Man bereitet es, indem man das knallſaure Silber oder Queckſilber mit Waſſer und Eiſenfeilſpänen kocht. Es bildet ſich eine röthliche Auflöſung, welche durch Abdampfen Kryſtalle von knallſaurem Eiſen liefert.

Knallſaures Zink. Man erhält es durch Kochen des knallſauren Silbers oder Queckſilbers mit Zink und Waſſer. Die erhaltene Auflöſung liefert beim Abdampfen ein gelbes Pulver, welches minder heftig als das Knallqueckſilber detonirt.

Knallſaures Kupfer. Es wird wie die Vorhergehenden bereitet. Das Kupfer muß fein zertheilt und im Ueberſchuſſe genommen werden. Man filtrirt dieſe Flüſſigkeit und dampft ſie bei gelinder Wärme ab. Das Salz kryſtalliſirt dann in ſchönen grünen Nadeln; zuweilen aber erhält man es auch als grünes Pulver. Wird es erhitzt, ſo explodirt es, aber minder ſtark als das Silberſalz, wobei man eine grüne Flamme bemerkt. Im Waſſer löſt es ſich ſehr ſchwierig auf. Mengt man ſchwefelſaures Kupfer mit dem Doppelfulminat von Natron und Silber, ſo bildet ſich ein grüner Niederſchlag, der knallſaures Natron-Kupfer iſt. Dieſes Salz explodirt nicht

3266. Noch bleibt hinſichtlich der Kenntniß der einfachen knallſauren Salze viel zu wünſchen übrig. Daſſelbe iſt auch der Fall mit den Produkten, welche aus der Einwirkung der Säuren auf die knallſauren Salze hervorgehen. Wir

verweiſen in dieſer Beziehung auf die Beobachtungen, welche Gay-Luſſac und Liebig über dieſen Gegenſtand machten.

Gießt man Salzſäure nach und nach auf knallſaures Silber, welches im Waſſer zerrührt iſt, ſo entbindet ſich viel Blauſäure, allein man bemerkt in den Produkten weder Ammoniak noch Kohlenſäure. Beobachtet man dabei ein genaues quantitatives Verhältniß und filtrirt dann, ſo hält die Flüſſigkeit eine Säure zurück, welche Chlor, Kohlenſtoff und Stickſtoff enthält. Sie ſchmeckt ſtechend, röthet die Farben und wirkt nicht auf die Silberſalze. Wird ſie mit einer Baſis geſättigt, ſo färbt ſie die Eiſenoxydſalze dunkelroth. Der Luft ausgeſetzt oder erhitzt, liefert ſie Ammoniak, welches ſich mit der nicht veränderten Säure verbindet. Mit Kali verbunden und zur Trockne abgedampft, giebt es Ammoniak, kohlenſaures Kali und Chlorkalium.

Die Jodwaſſerſtoffſäure verhält ſich ebenſo damit; es entbindet ſich auch Blauſäure und eine neue Säure wird gebildet, welche Jod enthält und die Eiſenoxydſalze unmittelbar dunkelroth fällt.

Leitet man einen Strom Schwefelwaſſerſtoff durch Waſſer, welches Knallſilber aufgelöſt enthält, ſo bildet er Schwefelſilber und die Flüſſigkeit hält eine neue Säure zurück, die Schwefel als Beſtandtheil hat, der in dieſem Falle Atom für Atom den Sauerſtoff der Knallſäure erſetzt.

Sie ſchmeckt ſüßlich und röthet ſogleich die Eiſenoxydſalze. Durch Konzentriren wird ſie nicht verändert, ſelbſt nicht in der Wärme. Mit Kali bildet ſie ein neutrales Salz, welches man bis zur Trockne abrauchen kann, ohne daß es eine Veränderung erleidet.

Die Fluorwaſſerſtoffſäure wirkt nicht auf das Knallſilber.

Die Sauerkleeſäure zerſetzt das knallſaure Kupfer und Silber. Es bildet ſich Blauſäure und Ammoniak. Die Schwefelſäure liefert ähnliche Reſultate.

Dieſe Thatſachen lehren uns zur Genüge, daß man durch ein noch gründlicheres Studium dieſer neuen Säuren die Anordnung der Molekule der Knallſäure, worüber wir noch nicht im Klaren ſind, gewiß noch näher kennen lernen wird.

Kapitel XI.

Vierfach Kohlenwaſſerſtoff, oder Waſſerſtoff-kohlenſtoff. (Hydrogène quadricarboné. s. carbure d'hydrogène).

3267. Wir erinnern hier nur an den ſchon oben (§ 492) beſchriebenen Körper, deſſen Kenntniß, ſeitdem durch keine neue Thatſache bereichert wurde. Da er aber mit dem Methylen und Doppeltkohlenwaſſerſtoff iſomeriſch iſt, und da dieſe drei Körper die folgende merkwürdige Reihe bilden:

1 At. Methylen	$= C^4 H^4$	oder	4 Vol.
1 At. Doppelt-Kohlenwaſſerſtoff	$= C^8 H^8$		desgl.
1 At. Vierfach Kohlenwaſſerſtoff	$= C^{16} H^{16}$		desgl.

Da ferner der Letztere den beiden andern auch ſeinem Verhalten nach ſehr ähnlich iſt, ſo ſchien es mir nicht unwichtig zu ſeyn, die Aufmerkſamkeit der Chemiker ganz beſonders auf das Studium neuer Eigenſchaften hinzulenken, welche man mit Grund an ihm vermuthen darf.

Es iſt ſehr wahrſcheinlich, daß dieſer Körper außer dem Chlorid und ſauren Sulphat, welche Faraday ſchon dargeſtellt hat, noch Aetherverbindungen entweder mit den Waſſerſtoffſäuren oder den Sauerſtoffſäuren bildet.

Man wird ſie leicht erhalten, wenn man das ſaure Sulphat auf die ſich hierzu eignenden Salze wirken läßt. Derſelbe Körper wird wahrſcheinlich auch Salze bilden, welche den Sulphovinaten und den aus dieſen abgeleiteten Salzen ähnlich ſind. Endlich iſt es vielleicht möglich, durch die Einwirkung des Waſſers oder der hydratiſchen Baſen im Ueberſchuß aus den alſo erzeugten Aethern Hydrate dieſes Waſſerſtoffkohlenſtoffs herſtellen zu können.

Wenn dieſe Reihe von Körpern, wie ich hoffe, wirklich aufgefunden wird, ſo wird gewiß die Vergleichung dieſer drei iſomeriſchen Kohlenwaſſerſtoffe ein ganz neues Licht auf die wichtigſten noch unerklärten Gegenſtände der Molekular-Chemie werfen.

Kapitel XII.

Doppelt-Waſſerſtoffkohlenſtoff (Bicarbure d'hydrogène) und ſeine Verbindungen.

Mitſcherlich, Ann. de Chim. et Ph. LVI, 318. u. deſſen Lehrbuch, Bd. I, 661 2te Aufl. Peligot, Ann. de Chim. et Ph. LV, 59. u. Erdmann u. Schweigg.-Seidels J. III, 16.

3268. Dieſen Körper erhielt Faraday zuerſt, indem er ihn von mehreren andern Kohlenwaſſerſtoffen abſchied, die bei der Bereitung des Leuchtgaſes aus fetten Oelen gewonnen werden, welche man durch Erhitzung zerſetzt. (§. 649.) Von der Bereitung und den phyſikaliſchen und chemiſchen Eigenſchaften dieſer Kohlenwaſſerſtoffe war bereits oben (§ 494) die Rede, weshalb ich nicht darauf zurück komme; hier ſollen nur allein die Verbindungen betrachtet werden, welche der Doppeltwaſſerſtoffkohlenſtoff mit verſchiedenen Körpern bilden kann, ähnlich dem Doppeltkohlenwaſſerſtoff und Methylen.

Der Doppelt-Waſſerſtoffkohlenſtoff, den Mitſcherlich Benzin nennt, verbindet ſich mit der gewöhnlichen konzentrirten Schwefelſäure. Bringt man ihn aber mit waſſerfreier Schwefelſäure in Kontakt, ſo bildet ſich im Gegentheil mit der einen Hälfte der Säure eine Verbindung. Dieſe wirkt auf den Doppeltwaſſerſtoffkohlenſtoff, erzeugt Waſſer, das ſich mit der andern Hälfte der Säure vereinigt, welche nun, ſobald ſie waſſerhaltig geworden, frei bleibt und nicht weiter auf ein größeres zugegebenes Quantum Doppeltwaſſerſtoffkohlenſtoff reagirt. Durch dieſe Reaction erzeugen ſich nach Mitſcherlich drei verſchiedene Verbindungen. Von zweien kennen wir das Verhalten noch nicht; die dritte iſt von Mitſcherlich näher unterſucht und Benzinſchwefelſäure genannt worden.

Will man dieſe Säure rein darſtellen, ſo bringt man rauchende Schwefelſäure in eine Flaſche und gießt unter beſtändigem Schütteln Doppeltwaſſerſtoffkohlenſtoff hinein, ſo lange die Säure noch davon aufzunehmen ſcheint. Während dieſer Operation kühlt man die Flaſche von Zeit zu Zeit ab, weil ſie durch die Reaction ſich erhitzt. Hierauf giebt man Waſſer zur Säure und filtrirt, denn durch Zuſatz von Waſſer ſcheidet ſich eine kleine Menge unlöslicher Subſtanz ab, deren Eigenſchaften noch nicht näher bekannt ſind. Die filtrirte Säure wird nun mit kohlenſaurem Baryt geſättigt, wodurch benzinſchwefelſaurer Baryt erzeugt wird, den man aufs Neue abfiltrirt. Da man den benzinſchwefelſauren Baryt nur in kryſtalliniſchen Kruſten erhalten würde, ſo fällt man die Auflöſung ganz genau mit ſchwefelſaurem Kupfer, trennt den zu Boden fallenden Baryt, dampft ab bis zur beginnenden Kryſtalliſation. Das benzinſchwefelſaure Kupfer erhält man in ſchönen Kryſtallen.

Auf gleiche Weiſe kann man die Benzinſulphate von Zink, Eiſen, Silber, Kali, Natron, Ammoniak und mehrerer anderer Baſen bereiten und kryſtalliſiren laſſen.

Um die Säure iſolirt darzuſtellen, zerſetzt man das im Waſſer aufgelöſte Kupferſalz durch Schwefelwaſſerſtoff. Die filtrirte Flüſſigkeit wird hierauf bis zur Syrupkonſiſtenz abgedampft und giebt nun kryſtalliniſche Benzinſchwefelſäure, die einer etwas höheren Temperatur nicht widerſtehen kann.

Die Zuſammenſetzung dieſer Säure wurde aus der Analyſe des bei 180° getrockneten benzinſchwefelſauren Kupfers gefunden. Sie wird, wie ſie in den waſſerfreien Salzen exiſtirt, durch die Formel

$$C^{24}\,H^{10}\,S^{2}\,O^{5}$$

ausgedrückt.

Aus dieſer Analyſe ergiebt ſich, daß bei Entſtehung dieſer Säure zwei Atome Waſſerſtoff aus dem Doppelt-Waſſerſtoffkohlenſtoff ſich mit einem Atom Sauerſtoff aus der Schwefelſäure zu Waſſer verbinden, welches aus der Verbindung tritt. Der Kontakt einer waſſerfreien Säure mit Doppelt-Waſſerſtoffkohlenſtoff erzeugte alſo einen Körper, welcher zur Familie des Oxamides zu gehören ſcheint;

denn dieſer Waſſerſtoffkohlenſtoff verliert wie das Ammoniak Waſſerſtoff bei dieſer Reaction, während zugleich die Schwefelſäure und die Sauerkleeſäure, die zur Waſſerbildung nöthige Sauerſtoffmenge verlieren.

Nichts deſtoweniger aber muß man hier einen weſentlichen Unterſchied machen, denn im Oxamid oder Benzamid ſind die Mengen der zur Reaction gelangenden Säure und Baſis von der Art, daß ſich Neutralſalze bilden, indem ſie der erzeugten Verbindung ein Atom Waſſer abgeben. Auch können dieſe Körper ſich nicht mit den Baſen verbinden.

In der Benzinſchwefelſäure würde die Zugabe von Waſſer, angenommen daß dadurch die Zerſetzung dieſer Subſtanz bewirkt werden könnte, ein neues ſaures Salz erzeugen, ſo daß man wieder ein Atom Doppelt-Waſſerſtoffkohlenſtoff gegen je zwei Atome Schwefelſäure erzeugen würde. Dieſer Umſtand erklärt die ſauren Eigenſchaften dieſes Körpers und die Fähigkeit deſſelben, ſich mit den Baſen zu verbinden. Die Aehnlichkeit in der Zuſammenſetzung giebt Veranlaſſung die Aſpartſäure und das Succinamid in dieſe letztere Klaſſe von Amiden neben die Benzinſchwefelſäure zu ſtellen.

Benzinſchwefelſaure Salze. (Benzosulfates.) Das benzinſchwefelſaure Kupfer iſt das einzige näher unterſuchte Salz dieſer Klaſſe; es bildet große Kryſtalle und beſteht im waſſerfreien Zuſtande aus

C^{24}	38,58
H^{10}	2,62
S^2	16,93
O^5	21,03
CuO	20,84
	100,00

Verbindung des Chlors mit Doppelt-Waſſerſtoffkohlenſtoff.

3269. Gießt man ein kleines Quantum Doppel-Waſſerſtoffkohlenſtoff in eine mit trocknem oder feuchtem Chlorgas gefüllte Flaſche und ſtellt dieſe an einen dunkeln Ort, ſo ſcheinen die Stoffe nicht aufeinander zu wirken. Setzt man aber die Flaſche den Sonnenſtrahlen aus, ſo ſieht man

bald dicke Nebel in derſelben erſcheinen, es entwickelt ſich viel Wärme und nach einigen Minuten verſchwindet alles Chlor und die Reaction iſt beendigt. Die Flaſche iſt nun mit durchſichtigen weißen zerreiblichen Kryſtallen ausgekleidet, wenn nicht das Chlor im Ueberſchuß vorhanden war. Mittelſt Waſſer, welches dieſe Kryſtalle nicht auflöſt, kann man ſie leicht von den Gefäßwänden abnehmen.

Wird Chlor im Ueberſchuß angewendet, ſo bilden ſich dieſe Kryſtalle zwar auch noch, aber ſie ſind dann mit einer andern halbfeſten, zähen fadenziehenden Subſtanz imprägnirt, welche orangefarben iſt und wahrſcheinlich mehr Chlor enthält als die vorherbeſchriebene; es bildet ſich bei dieſer Reaction auch viel Salzſäure.

Das kryſtalliſirte Chlorid, welches bis jetzt allein unterſucht worden iſt, löſt ſich nicht im Waſſer, dagegen aber bei Mitwirkung der Wärme leicht im Alkohol; noch leichter auflöslich iſt es im Schwefeläther, der es beim freiwilligen Abdunſten in glänzenden Blättern zurückläßt. Es iſt ſchmelzbar und erſtarrt wieder, nachdem es geſchmolzen, bei 50°. Bei ungefähr 150° kocht es und deſtillirt über ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen, obſchon der Geruch, den es unter dieſen Umſtänden zeigt, auf eine leichte Veränderung hinzudeuten ſcheint.

Nach Peligot iſt es zuſammengeſetzt aus

C^6	229,56	—	25,16
H^5	18,76	—	2,00
Ch^5	663,96	—	72,78
	912,28		100,00

und iſt ſonach eine Verbindung von Chlor mit Doppelt-Waſſerſtoffkohlenſtoff.

Kapitel XIII.

Naphthalin und ſeine Verbindungen. — Paranaphthalin.

In dieſem Kapitel vereinigen wir zwei durch Feuer erzeugte Produkte, welche, wie ihr Name ſchon ausdrückt, gleiche Zuſammenſetzung haben. Der erſte, bei Weitem intereſſantere Körper iſt ſchon vielfach unterſucht worden, demungeachtet aber beſitzen wir noch keine vollkommen genügende Kenntniß von demſelben. Der zweite Körper iſt bis jetzt noch wenig unterſucht worden.

Naphthalin.

Garden, Thoms. Ann. XV, 74. — Kidd, Philos. Trans. 1821. u. Schweigg. J. XXXIV, 426. — Ure, Phil. Trans. 1822, 473. — Chamberlain, Ann. of. Philos. VI, 135. u. Pogg. Ann. VII, 106. — Faraday, Ann. de Ch. et Ph. XXXIV, 164. und Schweigg. J. IIIL, 355. u. 459. — Laurent, Ann. de Ch. et Ph. IL, 214. u. LII, 75. — Oppermann, Pogg. Ann. XXIII, 302. — Liebig u. Wöhler, Pogg. Ann. XXIV, 167. Dumas, Schweigg.-Seidels J. LX, 73. — Reichenbach, ebendaſ. LXI, 175. — Broke, Buchners Rep. XXXVIII, 268. — Connell, Schweigg.-Seidels J. LXVI, 104. — Peligot, Erdm. u. Schw.-Seidels J. III, 20. —

3270. Das Naphthalin iſt ſchon früher (§. 499) als ein ausgezeichneter Kohlenwaſſerſtoff betrachtet worden. Hier beſchränken wir uns alſo darauf, ſein Verhalten noch näher kennen zu lernen, ohne das früher Geſagte zu wiederholen.

Das Naphthalin ſchmilzt bei 79° und kocht bei 212°. Die Dichtigkeit ſeines Dampfes iſt nach Verſuchen 4,528; die Rechnung aber giebt 4,488. Jedes Dampfvolum enthält zehn Volume Kohlenſtoff und vier Volume Waſſerſtoff.

Da das Naphthalin eine ähnliche Rolle wie der Doppelt-Waſſerſtoffkohlenſtoff oder der Doppelt-Kohlenwaſſer-

ſtoff ſpielt, ſo braucht man nur vier Volume dieſes Körpers zu nehmen, um das chemiſche Aequivalent deſſelben zu bekommen. Dieſe Subſtanz iſt demnach zuſammengeſetzt aus

40 At. Kohlenſtoff . .	1530,40	oder	93,9
16 At. Waſſerſtoff . .	100,00		6,1
1 At. Naphthalin . .	1630,40		100,0

Ueber die Bildung des Naphthalins wurden mehrere Verſuche angeſtellt.

Als Reichenbach Steinkohle bei gelindem Feuer deſtillirte, konnte er kein Naphthalin in den erhaltenen Produkten finden. Der Holztheer, ſo wie auch das brenzliche Oel, das man bei Deſtillation thieriſcher Stoffe erhält, lieferten ihm ebenfalls kein Naphthalin. Dagegen gaben alle diejenigen Körper Naphthalin, welche bis zur Rothglut erhitzt worden. Er glaubt deshalb, daß ſelbſt der Alkohol dieſe Subſtanz liefern dürfte, wenn man ihn im Feuer zerſetzen würde, ſo wie überhaupt alle organiſchen Körper, wenn ſie der Rothglut ausgeſetzt werden. Auch im Kienruß fand Reichenbach Naphthalin.

Laurent ſuchte die Bereitung deſſelben zu vereinfachen. Er beobachtete, daß der etwas alt gewordene Steinkohlentheer ſchon bei einfacher Deſtillation Naphthalin liefert. Zu dem Ende läßt man den Theer an der Luft ſo lange kochen, bis er ſein Waſſer abgegeben hat, dann deſtillirt man ihn aus einer mit Vorſtoß verſehenen Retorte, die eine gläſerne Vorlage hat.

Das erſte Produkt iſt ein gelbliches Oel, welches an der Luft ſchwarz wird und viel Naphthalin abſetzt, wenn man es bis 10 oder 12° unter Null abkühlt.

Das Zweite, welches mehr Naphthalin enthält, erſtarrt von ſelbſt.

Das dritte Produkt iſt klebrig, orangefarben und ſehr reich an Paranaphthalin.

Das Letzte enthält außerdem eine noch wenig unterſuchte Subſtanz, welche Realgarfarbe hat, ſchmelzbar iſt und ſchon von Colin und Robiquet bei der Deſtillation des Bernſteinäthers beobachtet worden iſt.

Dieſes anfangs erhaltene Oel liefert das Naphthalin. Es muß langſam wiederholt deſtillirt und die letzten Pro-

dukte abgeſondert aufgefangen werden, welche beim Erkalten Naphthalin in beträchtlicher Menge liefern. Um dieſes zu reinigen, braucht man es nur zweimal in Alkohol aufzulöſen und die Kryſtalle jedesmal zwiſchen Leinwand auszudrücken.

Laurent bemerkt ferner noch, daß wenn das naphthalinhaltige Oel einige Zeit der Einwirkung des Chlors ausgeſetzt wird, noch mehr als zuvor von demſelben liefert; ohne Zweifel verändert alſo das Chlor eines der Oele, welche das Naphthalin aufgelöſt erhalten.

Wirkung des Broms auf das Naphthalin.

3271. Gießt man einige Tropfen Brom auf das Naphthalin, ſo findet augenblicklich eine ſehr lebhafte Reaction ſtatt, das Gemenge erwärmt ſich, es entbindet ſich Bromwaſſerſtoffſäure und ein öliges Produkt entſteht, welches nach Laurent ungefähr enthält:

		Durch den Verſuch gefunden
40 At. Kohlenſtoff . .	49,6	50,9
13 At. Waſſerſtoff . .	2,6	2,9
3 At. Brom . . .	47,8	46,2
	100,0	100,0

Dieſes Oel iſt offenbar ein Gemenge oder vielleicht eine Verbindung von zwei Körpern und ſollte zur Formel $C^{40} H^{14} Br^2 + C^{40} H^{12} Br^4$ haben. Die erſte dieſer Verbindungen iſt noch nicht für ſich allein dargeſtellt worden; dagegen erhält man die zweite auf verſchiedene Art leicht rein und kryſtalliſirt, beſonders wenn man das erwähnte Oel deſtillirt. Man erhält Bromwaſſerſtoffſäure, ein bromhaltiges Oel, Kohle und gegen das Ende der Deſtillation die Kryſtalle der erwähnten Verbindung.

Dieſe Kryſtalle bilden ſich noch leichter, wenn man Brom im Ueberſchuße nach und nach auf Naphthalin einwirken läßt. Es findet ein ſtarkes Aufbrauſen ſtatt, welches von Bromwaſſerſtoffſäure herrührt, die ſich entwickelt; die anfangs flüſſig gewordene Maſſe erſtarrt ſpäter. Löſt man dieſes Produkt in Alkohol auf und läßt es nachher kryſtalliſiren, ſo erhält man prismatiſche ſechsſeitige Nadeln. Nachdem es alſo gereinigt worden, iſt es weiß, geruchlos, im

Waſſer unlöslich, verflüchtigt ſich unzerſetzt und ſchmilzt bei 59°, indem es beim Erkalten wieder erſtarrt.

Im Alkohol und Aether iſt es ſehr auflöslich. Erhitzt man es auf Platinblech, ſo verbrennt es mit rußender Flamme, verliſcht aber wieder, ſobald man die darunter befindliche Lampe wegnimmt. Die Salpeterſäure greift es in der Kälte nicht an, aber in der Siedhitze verändert ſie es. Die Schwefelſäure wirkt nur ſchwach darauf ein, ſchwärzt es aber, wenn es damit gekocht wird. Mit Kalium gelinde erhitzt, zerſetzt es dieſes nach und nach, bildet Bromkalium und wahrſcheinlich einen neuen Waſſerſtoffkohlenſtoff. Bei ſehr raſcher Erhitzung wirkt das Kalium ganz zerſtörend, wenn die Temperatur bis zur Rothglut ſteigt; dabei ſetzt ſich Kohle ab.

Bei gelinder Erhitzung löſt ſich der Schwefel in dieſem Körper auf, in höherer Temperatur zerſetzt es derſelbe.

Dieſe Verbindung enthält

40 At.	Kohlenſtoff .	42,9
12 At.	Waſſerſtoff .	2,1
4 At.	Brom . . .	55,0
		100,0

Chlor wirkt in der Kälte nicht auf dieſen Körper; in der Wärme aber treibt es die 4 Atome Brom und 4 At. Waſſerſtoff aus, um eine kryſtalliniſche Verbindung von $C^{40} H^{8} Ch^{8}$ zu bilden, die weiter unten erwähnt werden wird.

Es ſcheint alſo, daß das Brom wenigſtens zwei Verbindungen mit dem Naphthalin bilden kann, und beide entſtehen nach den oben angedeuteten Regeln der Subſtitution. Man hat demnach

$$C^{40} H^{16} + Br^{8} = C^{40} H^{12} Br^{4} + H^{4} Br^{4}$$

$$C^{40} H^{16} + Br^{6} = C^{40} H^{13} Br^{3} + H^{3} Br^{3}$$

Aus der Einwirkung des Chlors auf das Naphthalin werden wir ſehen, daß ein gründlicheres Studium der Bromverbindungen zu noch verwickelteren Reſultaten führen könnte.

Wirkung des Chlors auf das Naphthalin.

Laurent, Pogg. Ann. XXIX, 77.

3272. Chloronaphthalos. (Chloronaphtalose.) Läßt man Chlor auf das Naphthalin einwirken, ſo wird es flüſſig, erhitzt ſich und Salzſäure wird frei.

Bald darauf erſtarrt die Subſtanz und die Reaction hört auf; um ſie wieder herzuſtellen, muß man das Produkt erhitzen und die Röhre, aus welcher das Chlor tritt, in die Flüſſigkeit tauchen, und ſo lange dieß Gas hineinſtrömen laſſen, bis alle Salzſäureentbindung aufhört.

Nach Laurent erhält man ein Produkt, welches beim Erkalten zur kryſtalliniſchen Maſſe erſtarrt. Man reinigt es, indem man es wiederholt im Alkohol oder Aether umkryſtalliſirt. Man erhält es ſo in langen nicht näher beſtimmbaren Nadeln, wenn die Kryſtalliſation ſchnell vor ſich geht. Kryſtalliſirt es ſehr langſam, ſo ſind die Kryſtalle ſchiefe und geſchobene Prismen.

Das Chloronaphthalos iſt weiß, geruchlos, ohne Geſchmack und zerreiblich. Es ſchmilzt bei 126°, und bei ſtarker Erhitzung deſtillirt es unverändert über; die Dämpfe verdichten ſich zu feinen Nadeln. Auf einem Papierſtreifen erhitzt, verbrennt es mit grüner rußender Flamme.

Die Salpeterſäure, Salzſäure und Schwefelſäure greifen es nicht an. Man kann es ſchmelzen und ſelbſt verflüchtigen mit Kalihydrat, ohne daß es eine Veränderung erleidet.

In der Dunkelrothglut wird es vom Kalk zerſetzt, es bildet ſich dann Chlorcalcium und eine Ablagerung von Kohle. Auch das Kalium zerſetzt dieſe Subſtanz unter Lichtentwicklung und Kohlenablagerung.

Dieſe Verbindung enthält

40 At. Kohlenſtoff -	45,6
8 At. Waſſerſtoff .	1,5
8 At. Chlor - . .	52,9
	100,0

Es wird nach folgender Reaction erzeugt:

$$C^{40}\,H^{16} + Ch^{16} = C^{40}\,H^{8}\,Ch^{8} + Ch^{8}\,H^{8}$$

in welcher man eine neue Anwendung der Subſtitutionstheorie findet.

Chloronaphthales. (Chloronaphtalése.) Behandelt man das Naphthalin mit Chlor, ſo erhält man aus der flüſſig gewordenen und wieder erſtarrten Maſſe ein Produkt, das, wenn es mit Kali zuſammengebracht wird, das Chloronaphthales liefert. Man bringt zu dem Ende dieſes Produkt

in eine Retorte mit einer ſtarken Auflöſung von Aetzkali in Alkohol und erwärmt gelinde, indem man den in die Vorlage übergehenden Alkohol mehrere Male rekohobirt. Gießt man etwas Waſſer auf den Rückſtand, ſo bemächtigt ſich dieſes des Kaliüberſchuſſes und des Chlorkaliums; es ſetzt ſich ein Oel ab, das man aufs Neue durch eine Kalilöſung in Alkohol auf gleiche Weiſe behandelt. Man fällt es endlich durch Waſſer und dekantirt es. Nach einigen Stunden erſtarrt es zu einer weißen perlmutterglänzenden Maſſe, welche ſchmelzbar und flüchtig iſt und durch Sublimation kryſtalliniſch erhalten werden kann: es iſt dieſe das Chlornaphthales. Sollte es noch nicht ganz rein ſeyn, ſo kryſtalliſirt man es in Alkohol oder Aether um, indem man die Auflöſungen einer Kälte von einigen Graden unter Null ausſetzt.

Wenn es rein iſt, ſo ſchmilzt es bei 28 bis 30°, kann aber lange, ſelbſt bei niedriger Temperatur noch flüſſig bleiben. Es iſt geruchlos, im Alkohol und Aether auflöslich. Die Säuren, das Kalium, die Alkalien wirken darauf wie auf das vorhergehende Produkt ein. Es ſcheint zu beſtehen aus:

40 At. Kohlenſtoff .	61,4
12 At. Waſſerſtoff .	3,0
4 At. Chlor . . .	35,6
	100,0

und iſt ſonach das Produkt der Reaction:

$$C^{40} H^{16} + Ch^{8} = C^{40} H^{12} Ch^{4} + H^{8} Ch^{8}$$

was ganz mit der Theorie der Subſtitutionen übereinſtimmt.

Man kann auch eine der vorigen ähnliche oder iſomeriſche Subſtanz mittelſt deſſelben Produktes erhalten, nämlich aus dem Körper, welcher erſtarrt, wenn man das Naphthalin mit Chlor behandelt. Allein anſtatt nachher Kali darauf einwirken zu laſſen, zerſetzt man es durch eine langſame Deſtillation; es entbindet ſich Salzſäure, etwas Kohle bleibt zurück und in der Vorlage erhält man ein neues, mit einem Oel gemengtes Produkt. Da ein Theil der, der Deſtillation unterworfenen, Subſtanz ſich verflüchtigt hat, ſo muß man das Gemenge einer neuen Deſtillation unterwerfen. Preßt man das zuletzt erhaltene Produkt zwiſchen Papier aus, und läßt es

aus der mittelſt Alkohol bereiteten Auflöſung kryſtalliſiren, ſo erhält man endlich eine reine Subſtanz, welche in Nadeln mit rhomboidaler Grundfläche kryſtalliſirt. Sie gleicht übrigens dem Chloronaphthales, mit dem es auch der Zuſammenſetzung nach übereinſtimmt; dagegen ſchmilzt ſie erſt bei 44°, weshalb man ſie leicht von dieſem wird ſcheiden können, vorausgeſetzt, daß man es mit reinen Subſtanzen zu thun hat.

Ueberchloronaphthales. (Perchloronaphtalèse.) Behandelt man das vorhergehende, durch Einwirkung des Feuers erzeugte Produkt mit einem Strom trocknen Chlorgaſes bei gewöhnlicher Temperatur, ſo verbindet ſich dieſes Gas mit ihm, ohne daß ſich Salzſäure dabei entbindet und bildet damit eine ſtarre Verbindung, von welcher man jede Spur Oel abſcheidet, indem man ſie mit etwas kaltem Aether wäſcht. Wird der beim Waſchen bleibende Rückſtand in Aether aufgelöſt, ſo kryſtalliſirt er daraus wieder beim Erkalten in kleinen ſtarkglänzenden Prismen mit rhomboidaler Baſis.

Das Ueberchloronaphthales iſt farblos, unlöslich im Waſſer, wenig auflöslich im Alkohol, löſt ſich dagegen etwas mehr im Aether auf. Es ſchmilzt bei 141° und erſtarrt wieder beim Erkalten zur blättrigen Maſſe. Man kann es deſtilliren, ohne daß es dadurch eine Veränderung erlitte. Gegen die Reagentien verhält es ſich wie das Chloronaphthales.

Es enthält

40 At. Kohlenſtoff	.	25,4
12 At. Waſſerſtoff	.	1,2
20 At. Chlor	. . .	73,4
		100,0

Es beſteht daſſelbe ſonach aus einem Atom Chlornaphthales und aus 16 Atomen Chlor.

3273. Chlornaphthalin. So nennen wir das feſte Produkt, welches ſich bildet, wenn man das Naphthalin mit Chlor behandelt, ohne es jedoch zu erwärmen. Man erhält es anfangs unrein noch mit etwas Naphthalin oder mit einem in kaltem Aether leicht löslichen Oel gemiſcht. Das ſtarre Chlorid bleibt als weißes kryſtalliniſches Pulver zurück; löſt

man dieſes im Aether auf, ſo kann man es in blättrige rhomboidale Kryſtalle verwandeln. Es beſitzt einen ſehr ſtarken Geruch.

Dieſe Verbindung ſchmilzt bei ungefähr 160°, läßt ſich nicht unverändert deſtilliren, verflüchtigt ſich aber in einer offnen Röhre ohne eine Zerſetzung zu erleiden. Im Waſſer iſt es unlöslich, im Alkohol wenig löslich, dagegen auflöslicher im Schwefeläther. Die kochende Schwefelſäure und Salpeterſäure zerſetzen es. Das Kali entzieht ihm Salzſäure; durch Kalium wird es gänzlich zerſetzt.

Es beſteht aus:

40 At. Kohlenſtoff	.	45,0
16 At. Waſſerſtoff	.	2,9
8 At. Chlor . .	.	52,1
		100,0

Da dieſe Chlorverbindung, wenn ſie mit Kali deſtillirt wird, ſich unter Verluſt von $H^4 Ch^4$ in $C^{40} H^{12} Ch^4$ verwandelt, ſo iſt klar, daß man ſie als eine Verbindung von Salzſäure und Naphthales betrachten kann. Man kann ſonach die beiden Formeln

$$C^{40} H^{16} Ch^8 = C^{40} H^{12} Ch^4 + H^4 Ch^4$$

annehmen. Die letztere ſtimmt beſſer mit den Geſammterſcheinungen überein. Sie bietet noch den Vortheil dar, daß man ſich auf eine ſehr einfache Weiſe von der Zuſammenſetzung des liquiden Produktes Rechenſchaft geben kann, welches ſich ſtets bildet, wenn das Chlor auf das Naphthalin zu reagiren beginnt. Dieſes Produkt iſt ſehr ſchwierig vom vorigen oder vom nicht angegriffenen Naphthalin ganz rein abzuſcheiden. Löſt man es jedoch im Aether auf, ſo bleibt der größere Theil des feſten Chlorids zurück; erhält man es dann einige Stunden lang in einer Temperatur von 60°, ſo verliert es ſein Naphthalin zum Theil. Löſt man es im Alkohol auf und läßt es wieder daraus abſetzen, ſo bemerkt man, daß das feſte Chlorid zuerſt niederfallen will, dann kommt das ölige Chlorid und zuletzt das Naphthalin. Wird es auf dieſe Weiſe wiederholt gehörig behandelt, ſo erhält man ein hinreichend reines Produkt. Das alſo gereinigte Chlorid enthält:

40 At. Kohlenſtoff	.	60,9
16 At. Waſſerſtoff	.	3,9
4 Chlor	. . . .	35,2
		100,0

Dieſe Zuſammenſetzung läßt ſich auch gleich gut durch $C^{40} H^{14} Ch^2 + H^2 Ch^2$ ausdrücken. Es ſteht daher zu vermuthen, daß man durch die Behandlung dieſes Produktes mit Kali die Verbindung $C^{40} H^{14} Ch^2$ erhalten würde.

Zum Schluſſe wollen wir übrigens bemerken, daß hinſichtlich der Analyſe dieſer beiden letzten Körper noch ein Zweifel ſich aufdrängt, denn die Formel giebt etwas mehr Waſſerſtoff an, als bei der Analyſe gefunden wurde. Da die noch nicht bekannt gemachte Arbeit Laurent's, aus der wir alle dieſe Thatſachen entnehmen, zeigt, daß das Naphthalin ſo viele Verbindungen zu bilden fähig iſt, ſo liegt darin eine Aufforderung, die Wirkung des Chlors auf andere Kohlenwaſſerſtoffe gründlich zu ſtudiren.

Schwefelnaphthalinſäure. (Acide sulphonaphtalique).

Faraday, Ann. de Chim. et Ph. XXXIV, 164. Poggend. Ann. VII, 104. XV, 295. u. XXIII, 302. — Liebig u. Wöhler, ebendaſ. XXIV, 169.

3274. Dieſe Säure wurde von Faraday entdeckt. Um ſie zu bereiten, bringt man gleiche Theile Naphthalin und Schwefelſäure in einen Kolben; man erhitzt gelinde bis die Maſſe flüſſig wird und ſchüttelt nun eine halbe Stunde lang um. Nach dem Erkalten behandelt man die Maſſe mit Waſſer, welches ſich der Schwefelnaphthalinſäure bemächtigt. Die Auflöſung wird hierauf filtrirt und durch kohlenſauren Baryt neutraliſirt. Man erhält ſo ein leicht lösliches Barytſalz und einen Niederſchlag von ſchwefelſaurem Baryt nebſt einem andern wenig löslichen Barytſalz. Filtrirt man die Flüſſigkeit und ſüßt den Rückſtand mit kochendem Waſſer aus, ſo wird dieſes letztere Salz endlich wieder aufgelöſt.

Um die Säure zu erhalten, welche das in der Kälte lösliche Barytſalz konſtituirt, giebt man zur Auflöſung deſſelben

gerade ſo viel Schwefelſäure als zur Fällung des Barytſalzes erforderlich iſt, und konzentrirt dann die filtrirte Flüſſigkeit unter dem Rezipienten der Luftpumpe über einem Gefäße mit Schwefelſäure.

Die Schwefelnaphthalinſäure iſt eine farbloſe kryſtalliniſche harte und ſpröde Maſſe, welche keinen Geruch hat, aber bitterlich ſauer hintennach metalliſch ſchmeckt. Sie ſchmilzt noch unter 100° und kryſtalliſirt wieder beim Erkalten.

In einem Deſtillirapparat noch ſtärker erhitzt, färbt ſie ſich roth, giebt Waſſer und Schwefelſäure. Steigert man die Temperatur noch weiter, ſo wird die Säure braun und giebt etwas unverändertes Naphthalin; zuletzt färbt ſie ſich ſchwarz und entbindet etwas ſchweflichte Säure und Naphthalin; allein der kohlige Rückſtand, wenn gleich er bis zur Rothglut erhitzt wird, enthält noch immer Schwefelnaphthalinſäure, welche man mittelſt Waſſer ausziehen kann.

Im Kontakte mit der Luft erhitzt, entzündet ſich die kryſtalliſirte Säure und brennt mit rußender Flamme. Sie iſt ſehr zerfließlich und löſt ſich in allen Verhältniſſen im Waſſer auf. Auch im Alkohol, Terpentinöl und Olivenöl löſt ſie ſich auf.

3275. Schwefelnaphthalinſaure Salze (Sulphonaphtalates.) Sie ſind alle im Waſſer löslich und die meiſten löſen ſich auch im Alkohol auf. Sie haben einen bittern faſt metalliſchen Geſchmack, entzünden ſich leicht und brennen mit Flamme. Erhitzt, verlieren ſie ihr Kryſtalliſationswaſſer, liefern dann Naphthalin und zuletzt ſchweflichte Säure und Kohlenſäure; in der Retorte bleibt eine Kohlenmaſſe zurück, welche ein Sulphat oder ein Schwefelmetall enthält, je nach der Natur der Baſis und der zur Zerſetzung des Salzes angewandten Temperatur.

Man kann dieſe Salze auch aus nicht gereinigter Säure bereiten; man braucht dann nur die Säure mit der Baſis zu ſättigen, dann zur Trockne abzudampfen und den Rückſtand durch Alkohol zu behandeln, der das ſchwefelnaphthalinſaure Salz auflöſt und das Sulphat zurückläßt.

Schwefelnaphthalinſaures Kali. Es kryſtalliſirt in zarten perlmutterglänzenden und fettig anzufühlenden Na-

deln. An der Luft verändert es ſich nicht, iſt wenig löslich im Waſſer und erleidet durch Kochen ſeiner Auflöſung keine Veränderung. Während des Abdampfens effloreszirt es über den Rand des Gefäßes heraus.

Schwefelnaphthalinſaures Kali. Es gleicht dem vorhergehenden; ſein metalliſcher Geſchmack aber iſt noch ausgezeichneter als der anderer ſchwefelnaphthalinſaurer Salze oder ſelbſt als der der Säure.

Schwefelnaphthalinſaures Ammoniak. Es kryſtalliſirt in zarten, an der Luft unveränderlichen Nadeln; während des Abdampfens wird es ſauer; erhitzt man es, ſo geräth es in Fluß, verkohlt und entzündet ſich und hinterläßt nach dem Verbrennen eine Kohle, welche ſaures ſchwefelſaures Ammoniak enthält.

Schwefelnaphthalinſaurer Baryt. Es exiſtiren, wie bereits oben erwähnt worden, zwei Barytſalze. Das leicht lösliche kryſtalliſirt durch freiwilliges Verdunſten in äußerſt feinen Nadeln; durch Erkalten einer heißen Auflöſung erſtarrt es zu einer körnigen weichen Maſſe. An der Luft iſt es unveränderlich; erhitzt man es aber, ſo entzündet es ſich und brennt mit heller rußender Flamme. Bei der Deſtillation gibt es kein Waſſer und kann bis auf 260° erhitzt werden, ohne ſich zu verändern. Steigert man die Temperatur noch höher, ſo ſublimirt ſich anfangs etwas Naphthalin, dann eine theerartige Subſtanz, begleitet von Kohlenſäure und ſchweflichter Säure und es bleibt in der Retorte ſchwefelſaurer Baryt, Schwefelbarium nebſt Kohle zurück. Im Waſſer und im Alkohol löſt es ſich leicht auf, iſt aber im Aether unlöslich. Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf ein, ebenſo wenig wie Königswaſſer von mittlerer Stärke.

Faraday, Liebig und Wöhler haben dieſes Salz analyſirt und folgende Reſultate erhalten.

	Faraday.	Liebig u. Wöhler.
Baryt	27,57	26,58
Schwefelſäure .	30,17	27,84
Kohlenſtoff . .	41,90	43,40
Waſſerſtoff . .	2,87	2,86
	102,51	100,68

Wahrſcheinlich iſt die Schwefelnaphthalinſäure der Benzinſchwefelſäure ähnlich und hat die Formel $C^{40} H^{14} S^2 O^5$. In dieſem Falle würde das fragliche Barytſalz enthalten

1 At. Baryt	27,5
40 At. Kohlenſtoff . . .	44,0
14 At. Waſſerſtoff	2,5
1 At. Unterſchwefelſäure . .	26,0
	100,0

Dieſer Gegenſtand erheiſcht neue Unterſuchungen, mit denen Mitſcherlich ſich beſchäftigt.

Der minder im Waſſer auflösliche ſchwefelnaphthalinſaure Baryt läßt ſich leichter als der vorhergehende in regelmäßigen Kryſtallen darſtellen; man braucht nur die Flüſſigkeit, welche man durch Auslaugen mit heißem Waſſer erhält, abzudampfen; allein dieſe Methode liefert wenig. Etwas mehr erhält man, wenn man das Naphthalin in ſeinem doppelten Volum Schwefelſäure auflöſt und dieß Gemenge ſo ſtark erhitzt, als es daſſelbe, ohne ſich zu ſchwärzen, vertragen kann; hierauf wird die Auflöſung mit Waſſer und kohlenſauren Baryt behandelt. Dieſes Salz bildet kleine farbloſe prismatiſche Kryſtalle, welche faſt ganz geſchmacklos ſind. Vom Vorhergehenden unterſcheidet es ſich nicht nur durch ſeine geringere Löslichkeit, ſondern auch dadurch, daß es nicht mit Flamme brennt, wenn man es an der Luft erhitzt; es fängt Feuer und glimmt wie Schwamm. Es iſt in der Wärme löslicher als bei gewöhnlicher Temperatur. Der Alkohol löſt nur wenig davon auf. Im Feuer liefert es dieſelben Produkte wie das vorige.

Schwefelnaphthalinſaurer Strontian. Er kryſtalliſirt, iſt an der Luft unveränderlich und brennt mit Flamme, die nicht roth gefärbt iſt.

Schwefelnaphthalinſaurer Kalk. Dieſes Salz kryſtalliſirt ſehr ſchwierig.

Schwefelnaphthalinſaure Magneſia. Sie ſetzt ſich unter günſtigen Umſtänden in regelmäßigen Kryſtallen ab.

Außerdem bildet die Schwefelnaphthalinſäure kryſtalliſirbare Salze mit Manganoxydul und Zink-, Blei-, Nickel- und Kupfer-Oxyd. Sie löſt das Queckſilber-

oxydul auf und dieſe Auflöſung trocknet zu einer ſalzigen weißen Maſſe ein, welche zerſetzt wird, wenn man ſie durch Waſſer oder Alkohol behandelt, wodurch ein gelbes baſiſches Salz zu Boden fällt. Ferner löſt ſie auch das Queckſilberoxyd auf und giebt mit ihm ein gelbliches zerfließbares Salz. Auch das Silberoxyd löſt ſie auf; die geſättigte Auflöſung iſt braun und faſt neutral; dem freiwilligen Verdampfen überlaſſen, giebt ſie ein kryſtalliſirtes farbloſes und glänzendes Salz, das an der Luft ſich nicht verändert. Kocht man die wäſſerige Auflöſung dieſes Salzes, ſo färbt ſie ſich dunkel, und ſetzt eine unlösliche ſchwarze Maſſe ab, während die filtrirte Flüſſigkeit durch Abdampfen ein gelbes noch nicht näher unterſuchtes Salz liefert.

Paranaphthalin. (Paranaphtaline.)

J. Dumas u. Laurent, Ann. de Ch. et Ph. L, 187. u. Schw.-Seidels J. LXVI, 73. — Reichenbach, Pogg. Ann. XXVIII, 498.

3275 b. Das Paranaphthalin iſt ein ſteter Begleiter des Naphthalins im Steinkohlentheer. Man bereitet es wie das Naphthalin, indem man dieſen Theer deſtillirt; dieſe Deſtillation wird in vier verſchiedene Zeiträume abgetheilt, wodurch man verſchiedene Produkte erhält.

Das erſte Produkt iſt eine ölige Subſtanz, welche noch viel reines Naphthalin liefert.

Das zweite Produkt iſt ebenfalls ölig, es giebt aber zugleich Naphthalin und Paranaphthalin, welche beide man durch Alkohol voneinander ſcheiden kann.

Das dritte Produkt iſt klebrig; es enthält faſt nur Paranaphthalin, allein dieſes iſt durch eine klebrige Subſtanz verunreinigt, welche nur ſehr ſchwierig davon abgeſchieden werden kann.

Das letzte Produkt endlich unterſcheidet ſich vom vorigen nur dadurch, daß es noch eine röthlichgelbe Subſtanz enthält, welche ſich am Ende aller Deſtillation dieſer Art zeigt.

Um das Paranaphthalin aus dem zweiten dieſer Produkte abzuſcheiden, darf man es nur bis auf 10° unter Null erkälten; es ſetzt ſich daſſelbe dann in kryſtalliniſchen Körnern

ab, welche man auf Leinwand bringt, auspreßt und hierauf mit Alkohol behandelt, welcher den Reſt der öligen Subſtanz, ſo wie das Naphthalin auflöſt und dagegen faſt alles Paranaphthalin zurückläßt. Man deſtillirt dieſes ſodann zwei bis dreimal, und erhält es ſo ganz rein.

Das dritte und vierte Produkt werden verſchieden behandelt. Man löſt ſie in der kleinſt möglichen Menge Terpentinöl auf und ſetzt die Auflöſung einer Kälte von 10° unter Null aus. Das Paranaphthalin kryſtalliſirt und kann leicht durch Preſſen zwiſchen Leinwand von dem Löſungsmittel geſondert werden. Man wäſcht es hierauf mit Alkohol und reinigt es vollends durch Deſtillation.

Das alſo gereinigte Paranaphthalin ſchmilzt erſt bei 180°, während das Naphthalin bei 79° flüſſig wird. Es kocht erſt bei einer Temperatur, welche 300° überſteigt, während das Naphthalin ſchon bei 212° kocht. Die Dichtigkeit ſeines Dampfes iſt 6,732.

Das Paranaphthalin iſt im Waſſer unlöslich, löſt ſich kaum im Alkohol, ſelbſt im kochenden nicht auf und unterſcheidet ſich dadurch vom Naphthalin, welches ſich reichlich im warmen Weingeiſt auflöſt.

Der Aether verhält ſich wie der Alkohol. Das beſte Löſungsmittel für dieſe Subſtanz iſt das Terpentinöl.

Die Schwefelſäure löſt das Paranaphthalin auf und färbt ſich dadurch ſchmutzig grün.

Die Salpeterſäure greift es an, und es bildet ſich eine Menge ſalpetriger Dämpfe, wobei zuletzt ein Rückſtand bleibt, der ſich wenigſtens zum Theil in unregelmäßig geformten Nadeln ſublimirt.

Die Zuſammenſetzung des Paranaphthalins iſt ſehr merkwürdig, denn ſie iſt der des Naphthalins ganz gleich; bei Beſtimmung der Dichtigkeit ſeines Dampfes findet man, daß drei Volume Naphthalin nur zwei Volume Paranaphthalin repräſentiren. Dieſe Verdichtung ſtimmt auch ganz mit dem Unterſchiede in der Flüchtigkeit überein, welche zwiſchen beiden Subſtanzen exiſtirt. Das Paranaphthalin, welches eine geringere Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit als das Naphthalin beſitzt, iſt auch mehr verdichtet als dieſes, oder mit andern

Worten, ſein Dampf hat ein größeres ſpezifiſches Gewicht. Dieſes Verhältniß zwiſchen Flüchtigkeit und Kondenſation der Atome ſcheint ziemlich allgemein ſtatt zu finden. *)

Idrialin. (Idrialine).

Payſſé, Ann. de Chim. IXC, 201. — J. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. L, 193 u. Schweigg.-Seidels J. LXVI, 73.

3276. Ich bin genöthigt, aus Mangel an hinreichender Auskunft eine von Payſſé beobachtete Subſtanz hierher zuſtellen, welche mir dem Paranaphthalin ganz ähnlich zu ſeyn ſchien.

Dieſe Subſtanz wird aus einem ſteinkohlen-ähnlichen Mineral aus den Queckſilberminen von Idria gewonnen. Seine braune Farbe und die Produkte die es bei der Deſtillation liefert, laſſen es übrigens leicht von der Steinkohle unterſcheiden. Um das Idrialin daraus abzuſcheiden, zerſtößt man es, bringt es in eine tubulirte Retorte, deren faſt ſenkrecht geſtellter Hals in ein langes und enges Probirglas hineinreicht; in die Retorte läßt man nun einen Strom Kohlenſäure gehen. Erhitzt man jene allmählig, ſo ſchmilzt das Mineral, kocht endlich und liefert Queckſilberdämpfe und bald erſcheint viel Idrialin in Form ſehr leichter Blättchen. Setzt man die Operation ſo lange fort, bis die Retorte ſchmilzt, ſo entbindet ſich auch fortwährend noch Idrialin, ohne daß die geringſte Spur von Bitumen, Oel oder Waſſer erſcheint.

Um das Idrialin vom Queckſilber zu reinigen, welches ſich in den Flocken deſſelben fein zertheilt findet, löſt man es in ganz reinem kochenden Terpentinöl auf. Beim Erkalten ſetzt ſich das Idrialin ſo ſchnell ab, daß die Flüſſigkeit beinahe augenblicklich erſtarrt. Es kann ſodann durch Filtriren und Preſſen zwiſchen doppeltem Fließpapier vom Oel abgeſondert werden.

Das Idrialin iſt, wie bereits erwähnt, flüchtig, allein verändert ſich leicht, denn wenn man es deſtillirt, verliert

---

*) Reichenbach hält das Paranaphthalin für keine eigenthümliche Subſtanz, ſondern glaubt, es ſey ein unreines Naphthalin. (Pogg. Ann. XXVIII, 506.) A. u. E.

es wenigſtens neun Zehntel am Gewichte, ſelbſt wenn man im luftleeren Raum operirt. Im Waſſer iſt das Idrialin unlöslich und löſt ſich kaum im kochenden Alkohol und Aether. Das einzige Auflöſungsmittel dafür iſt kochendes Terpentinöl.

Die Schwefelſäure äußert eine äußerſt merkwürdige Wirkung auf daſſelbe und ſchon die geringſten Spuren dieſer Subſtanz können durch ſie entdeckt werden. Erhitzt man nämlich Idrialin damit, ſo wird es von dieſer Säure aufgelöſt, welche ſich ſchön indigblau dadurch färbt.

Die Zuſammenſetzung des Idrialins wird durch 3 Atome Kohlenſtoff und 1 At Waſſerſtoff repräſentirt, wenn anders die Analyſe, welche mit einer kleinen Menge angeſtellt worden, als genau betrachtet werden kann.

Dieſe Subſtanz iſt ſchon gebildet in dem Queckſilbererz vorhanden; dieß beweist die Leichtigkeit, mit der ſie ſich ganz rein daraus entbindet, und auch weil das Terpentinöl oder der Alkohol eine gewiſſe Menge davon auflöſt, wenn man das pulveriſirte Mineral in der Wärme damit behandelt.

Noch kennen wir dieſe Subſtanz nicht genau genug, was von der Seltenheit des Minerals herrührt, aus welchem dieſe Subſtanz gewonnen wird, denn ich hatte davon nur ſehr wenig zu meinen Verſuchen. Es ſcheint ſogar, daß dieſes Mineral in den Gruben zu Idia nicht mehr vorkommt, und wahrſcheinlich früher nur einige unbedeutende Neſter gebildet hat.

Kapitel XIV.

Produkte der Deſtillation verſchiedener vegetabiliſcher oder aminaliſcher Stoffe.

Ich ſtelle theils des gemeinſchaftlichen Urſprungs, theils der Beziehung zu den vorhergehenden Körpern wegen, mehrere ſehr merkwürdige Subſtanzen hier zuſammen, welche von Reichenbach in den Produkten der Deſtillation des Holzes oder thieriſcher Körper entdeckt worden. Hierdurch behaupte ich nicht, daß dieſe verſchiedenen Subſtanzen ihrer Natur nach nebeneinander geſtellt werden müſſen, denn dieſe iſt noch unbekannt. Ich vereinige ſie hier bloß vorläufig, weil ſie miteinander in denſelben Urſtoffen ſich vorfinden.

Paraffin. (Paraffine).

Reichenbach, Schweigg.-Seidels Journ. LIX, 436. LXI, 273. LXV, 295. LXVII, 4. u. Pogg. Ann. XXIV, 173. — Ettling, Ann. d. Pharm. II, 253. — Gay-Luſſac, Pogg. Ann. XXIV, 180. — Laurent, Erdmann. u. Schw.-Seidels J. II, 121. — Magnus, Ann. de Ch. et Ph. LV, 217. v. Kobell, Erdm. u. Schw.-Seidels J. V, 213. — Joss, ebendaſ. IV, 380.

3277. Deſtillirt man Körper, welche aus vegetabiliſcher Faſer beſtehen, ſo werden Oele oder Theer erzeugt, welche zwei beſondere Kohlenwaſſerſtoffe enthalten, nämlich das Paraffin und Eupion; das Erſtere kann ſich auch unter vielen andern Umſtänden bilden.

Beide Produkte lehrte uns Reichenbach zuerſt kennen, der ſie in den Deſtillationsprodukten vieler organiſchen Körper gefunden hat.

Das Paraffin iſt eine kryſtalliniſche ganz weiße Subſtanz, welche weder Geruch noch Geſchmack beſitzt; es fühlt ſich faſt wie Wallrath an; es iſt etwas bildſam, ohne daß ſich

jedoch Fragmente deſſelben leicht wieder vereinigen ließen; durch Schaben nimmt es Fettglanz an. Bei gewöhnlicher Temperatur iſt es nicht flüchtig; bei 43 bis 44° C. ſchmilzt es und bildet ein farbloſes durchſichtiges öliges Liquidum; es kocht bei höherer Temperatur und deſtillirt dann unverändert in weißen Dämpfen über. An eine Kerzenflamme gehalten, ſchmilzt es ohne zu brennen; erhitzt man es in einem Platinlöffel bis zur beginnenden Verdampfung, ſo kann es ſich entzünden und brennt mit weißer Flamme ohne Ruß oder Rückſtand. Ein damit getränkter Docht brennt ohne Geruch, wie eine Kerze; reibt man ungeleimtes Papier damit, ſo ſaugt es nichts davon ein. Bei gewöhnlicher Temperatur macht es nicht wie das Fett Flecken. Sein ſpezif. Gewicht iſt 0,870.

In chemiſcher Beziehung ſcheint das Paraffin ſich durch merkwürdige Indifferenz von vielen andern Subſtanzen zu unterſcheiden; daher gab ihm auch Reichenbach den Namen Paraffin von parum affinis. Folgende Körper wirken gar nicht auf daſſelbe ein: gasförmiges oder vom Waſſer abſorbirtes Chlor; Schwefelſäure, Salzſäure, Salpeterſäure, Eſſigſäure, Sauerkleeſäure- und Weinſteinſäure; die Auflöſungen von Kali, Ammoniak, Kalk, Baryt, Strontian; die kohlenſauren Alkalien; das Kalkhydratpulver; das Kalium, ſelbſt im geſchmolzenen Zuſtand; das rothe Bleioxyd und Manganüberoxyd. Der Schwefel, der Phosphor und das Selen miſchen ſich beim Schmelzen nicht mit dem Paraffin; es ſcheint nur wenig davon aufzulöſen.

Es verbindet ſich ferner beim Schmelzen nicht mit Kampher, Naphthalin, Benzoeharz und ſelbſt nicht mit dem ſchwarzen Pech; dagegen aber mit dem Stearin, Cetin, Bienenwachs und Colophonium. Das Schweinsfett und der Talg miſchen ſich, wenn ſie geſchmolzen werden, mit dem Paraffin, ſondern ſich aber beim Erkalten wieder davon ab. Das Olivenöl löſt in der Kälte nur wenig Paraffin auf, aber deſto mehr in der Wärme; auch das Mandelöl löſt es auf, aber langſamer.

Das Terpentinöl, Theeröl und die Naphtha löſen es dagegen leicht ſchon in der Kälte auf. Hundert Theile Aether

löſen 140 Th. Paraffin bei 25° C. auf; bei etwas niedrigerer Temperatur erſtarrt die Auflöſung zur kryſtalliniſchen weißen Maſſe. Der abſolute Alkohol löſt wenig in der Kälte auf; dieſe Auflöſung läßt das Paraffin niederfallen, wenn man ſie mit Waſſer verdünnt. Der kochende Alkohol nimmt nur 3,45 Proz. davon auf, und die Auflöſung geſteht beim Erkalten. Die Reagenspapiere werden durch eine weingeiſtige Paraffinlöſung nicht verändert.

Die Zuſammenſetzung des Paraffins iſt ſehr merkwürdig; nach Gay-Luſſac ſtimmt ſie ganz mit der des gewöhnlichen Doppeltkohlenwaſſerſtoffs überein, und es beſteht ſonach aus einem Atom Kohlenſtoff und einem Atom Waſſerſtoff. Da die Dichtigkeit ſeines Dampfes noch nicht beſtimmt worden iſt und das Paraffin keine beſtimmte Verbindung bildet, ſo läßt ſich auch über das wahrſcheinliche Atomgewicht noch nichts feſtſtellen. Es muß daher einſtweilen das Reſultat der Elementar-Analyſe genügen.

Das Paraffin und Eupion, von welchem letztern ſpäter die Rede ſeyn wird, ſcheinen eben ſowohl in dem Theer vegetabiliſcher und animaliſcher Subſtanzen, als in dem Steinkohlentheer enthalten zu ſeyn. Vorzüglich aber erhält man das Paraffin ſehr leicht aus vegetabiliſchem und namentlich aus Buchenholztheer; dagegen liefert der Theer von thieriſchen Stoffen oder das Dippel'ſche Oel am meiſten Eupion.

3278. Deſtillirt man den Theer, der durch Verkohlung des Buchenholzes gewonnen wird, bis zur Trockne, ſo erhält man in der Vorlage dreierlei Flüſſigkeiten: ein leichtes öliges Liquidum; eine wäſſerige ſaure und auf dem Boden eine ſchwere ölige Flüſſigkeit. Letztere wird aufs Neue deſtillirt und wenn das Produkt anfängt dicker zu werden und kleine Blättchen enthält, ſo wechſelt man die Vorlage. Man ſteigert die Hitze, bis der Rückſtand endlich ſchwarz und dick wird. In der Vorlage findet man nun ein öliges Liquidum, in welchem man viele Paraffin-Flimmerchen bemerkt. Man ſcheidet das Paraffin auf zweierlei Weiſe davon ab.

Die erſte Methode beſteht darin, daß man die deſtillirte Flüſſigkeit mit dem ſechs- bis achtfachen Gewichte Weingeiſt von 36° B. ſchüttelt. Nach kurzer Ruhe ſetzt ſich aus dem

trüben Gemisch einn zähe Maſſe ab, welche man wiederholt mit Weingeiſt auswäſcht, bis ſie endlich ſich in zarte farbloſe Blättchen verwandelt. Man löſt endlich dieſe Letzteren in warmem abſolutem Alkohohol auf und läßt die Auflöſung erkalten. Das Paraffin ſcheidet ſich in weißen dünnen Nadeln und feinen Blättchen ab. Um es vollſtändig zu reinigen, kryſtalliſirt man es wiederholt um. Dieſes Verfahren iſt nicht ökonomiſch, weil es viel Weingeiſt erfordert und weil eine beträchtliche Menge Paraffin in der Auflöſung zurückbleibt.

Das folgende Mittel kann als weit zweckmäßiger gelten. Man deſtillirt mehrere Male das ſchwere Theeröl, miſcht es dann mit konzentrirter oder rauchender Schwefelſäure in kleinen Portionen von $\frac{1}{20}$ ſeines Gewichtes, bis das Gemenge ganz ſchwarz und flüſſig geworden iſt. Es entbindet ſich Wärme und ſchweflichte Säure. Zu dieſer Operation iſt ungefähr $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ vom Gewichte der öligen Flüſſigkeit Schwefelſäure erforderlich. Steigt die Wärme nicht von ſelbſt bis auf 100° C., ſo muß dieß durch künſtliche Erwärmung geſchehen. Man läßt dann das Gemenge 12 Stunden oder länger ruhig ſtehen in einem Trocknenofen, wo die Temperatur nicht unter 50° iſt, damit das Paraffin nicht erſtarren kann. Zuletzt findet man auf der Oberfläche ein ganz farbloſes Liquidum, welches eine Verbindung von Paraffin mit einem eigenthümlichen Oel iſt. Man dekantirt daſſelbe und läßt nun das Ganze erkalten; die erſtarrte Rinde läßt ſich auch gleich einer Scheibe abheben. Man zerbricht ſie, wäſcht ſie mit Waſſer ab und drückt ſie zwiſchen Fließpapier aus, wodurch das Oel vom Papier abſorbirt wird, während das Paraffin in kleinen Blättchen zurückbleibt, welche man durch Auflöſen in warmem abſolutem Alkohol reinigt. Man erhält eine farbloſe und wie Glas durchſichtige Maſſe, welche ganz trocken und wenig biegſam iſt und auf Fließpapier keine Fettſpuren zurückläßt.

Wenn die Verbindung von Paraffin und Oel ſich nicht aus dem Gemenge mit Schwefelſäure abſcheidet, ſo deſtillirt man daſſelbe.

Das Waſſer, die Schwefelſäure und ein Oel verdampfen. Sobald dieſes Letztere, welches das Paraffin enthält, ſich verdickt, fängt man es beſonders auf und behandelt es aufs Neue mit Schwefelſäure, Alkohol ꝛc. Iſt dieſe Verbindung nicht ganz farblos, ſo läßt man ſie erſtarren und behandelt ſie mit konzentrirter Schwefelſäure; um ſie dann vollends zu klären, läßt man ſie ſehr lange ruhig in der Wärme ſtehen.

Dieſes Verfahren iſt freilich ſehr langwierig und umſtändlich. Das Paraffin verdiente ſehr gründlich unterſucht zu werden, allein man müßte dann große Quantitäten zu dieſer Unterſuchung verwenden.

Das Paraffin könnte ſtatt des Wachſes zur Fabrikation der Kerzen verwendet werden, wenn es leicht und wohlfeil in großer Menge darzuſtellen wäre.

Das Paraffin ſcheint in einer Subſtanz vorzukommen, welche unter dem Namen Erdwachs (Ozokerit) von der Moldau bekannt iſt und von Magnus unterſucht worden iſt.

Laurent erhielt dieſen Stoff auch bei der Deſtillation der bituminöſen Schiefer. Dieſe geben ein braunes flüſſiges, unangenehm riechendes Oel, welches, nachdem es rektifizirt und der Kälte ausgeſetzt wird, weißglänzende Schüppchen abſetzt; man ſammelt dieſe Kryſtalle und preßt ſie zwiſchen Fließpapier aus. Durch das Preſſen geben ſie eine zuſammenhängende durchſcheinende Maſſe, welche weiß wie Wachs iſt; man reinigt dieſe Subſtanz mittelſt Alkohol und Aether und erhält ſo endlich ſehr reines Paraffin.

Eupion.

Reichenbach, Schweigg.-Seidels J. LXII, 129 u. LXVI, 318.

3279. Dieſe neue, ebenfalls von Reichenbach entdeckte Subſtanz exiſtirt in mehreren Produkten, welche Paraffin liefern, aber es läßt ſich nicht aus allen gleich vortheilhaft darſtellen.

Das Eupion iſt noch bei — 20° C. flüſſig, farblos und waſſerhell, ohne Geruch und Geſchmack, an der Luft unveränderlich, leitet die Elektrizität nicht und reagirt weder auf Lackmus noch Kurkumapapier. Es kocht bei 169° C. und ver-

flüchtigt ſich, wenn es rein iſt, ohne Rückſtand oder Färbung. Es brennt mit Hilfe eines Dochtes leicht mit heller nicht rußender Flamme.

Das Eupion iſt im kalten und warmen Waſſer ganz unlöslich. 100 Th. abſoluter Alkohol löſen bei 18° C. 33 Th. davon auf, beim Abkühlen deſſelben aber ſetzt ſich das Eupion größtentheils wieder daraus ab. In der Wärme miſchen ſich beide Flüſſigkeiten faſt in allen Verhältniſſen; giebt man Alkohol hinzu, der etwas Waſſer enthält, ſo ſcheidet ſich das Eupion aus dieſer Auflöſung in fettigen Tropfen ab. Der Eſſigäther löſt ungefähr ein Drittel ſeines Gewichtes Eupion auf; der Schwefelkohlenſtoff, das Terpentinöl, die Naphtha, das Mandel- und Olivenöl miſchen ſich leicht mit demſelben, ſelbſt in der Kälte.

Das Eupion löſt bei gewöhnlicher Temperatur das Chlor und noch leichter das Brom auf; allein in der Wärme ſcheiden ſich dieſe Körper wieder, ohne irgend eine Veränderung durch gegenſeitige Reaktion erlitten zu haben. Das Jod löſt ſich ſelbſt in der Kälte mit blauer Farbe auf, leichter aber noch in der Wärme und kryſtalliſirt zum Theil beim Erkalten. Der Phosphor, das Selen und der Schwefel werden zwar nicht bei gewöhnlicher Temperatur, dagegen aber in der Wärme aufgelöſt; beim Erkalten fällt der Letztere zum Theil, die beiden erſteren faſt ganz wieder heraus.

Das Naphthalin, der Kampher, das Stearin, Cetin, Choleſterin, Paraffin und der Kopaivebalſam löſen ſich kalt, noch leichter aber in der Wärme darin auf. Der Talg löſt ſich bei 25° C. in demſelben auf; bei 20° aber wird die Auflöſung krümmlich, wahrſcheinlich weil das Stearin ſich abſcheidet und das Olein im Eupion aufgelöſt bleibt. Das Bienenwachs wird bei Erwärmung gänzlich davon aufgelöſt, allein beim Erkalten ſetzt es ſich in großer Menge wieder daraus ab. Das Kolophonium löſt ſich in der Kälte nur theilweiſe auf, beim Kochen aber gänzlich. Das Benzoe- und Animeharz, der Kopal und der Schellack löſen ſich nur zum Theil auf, ſelbſt in der Siedhitze; beim Erkalten fallen dieſe Subſtanzen entweder ganz oder nur theilweiſe wieder nieder aus der Auflöſung. Das Kautſchuck ſchwillt davon

außerordentlich an, löſt ſich aber darin nicht in einer Temperatur unter 100° auf, dagegen ſehr leicht und vollſtändig beim Siedepunkt des Eupions. Die Auflöſung trocknet nicht an der Luft, bringt man ſie aber auf eine Glastafel und legt dieſe auf den Ofen, ſo wird ſie bald ganz zähflüſſig, zieht ſich in Fäden und trocknet zuletzt. Das Kautſchuk bleibt dann als ein ſpröder Firniß zurück, der ſich in kleinen Schuppen gleich getrocknetem Gummi oder Harz vom Glaſe abſchaben läßt.

Folgende Körper wirken auf das Eupion nicht ein: Die konzentrirte Salpeterſäure und Schwefelſäure, die Salzſäure; die Eſſigſäure, Sauerkleeſäure, Weinſteinſäure, Bernſteinſäure und Zitronenſäure; das Kalium, Kalihydrat, Kalkhydrat; die Auflöſungen von Kali, Kalk, Baryt und Strontian; das flüſſige Ammoniak, die kohlenſauren Alkalien, das rothe Bleioxyd, das rothe Queckſilberoxyd, das Manganüberoxyd, das Kupferoxyd und das doppeltchromſaure Kali.

Noch hat man keine gute Analyſe vom Eupion; es wurde zwar in meinem Laboratorium eine davon gemacht, allein das angewandte Eupion war vielleicht nicht rein.

Man erhält das Eupion, indem man in einer eiſernen Retorte rohen und friſchen thieriſchen Theer aus Fleiſch, Knochen, alten Schuhen oder Horn deſtillirt. Von 8 Litern deſtillirt man nur fünf ab. Man unterwirft nun dieſes Produkt einer neuen Deſtillation und zieht nur drei Liter davon ab, welche man ſorgfältig portionenweiſe mit einem halben Kilogramm Schwefelſäure ſchüttelt. Man erhält ſo eine rothe Auflöſung und ein feines durchſichtiges Liquidum von hellgelber Farbe, das man abſondert. Dieſes wird nun in einer Retorte mit einem gleichen Gewichte Schwefelſäure gemiſcht und drei Viertel davon abdeſtillirt. Das farbloſe Produkt wäſcht man mit Aetzkalilauge und ſondert, nachdem man es eine Zeitlang digerirt hat, das Oel ab und miſcht es wiederholt mit der Hälfte ſeines Gewichts Schwefelſäure. Man deſtillirt es aufs Neue, wäſcht es dann mit heißer Kalilauge und dekantirt es.

Hierauf deſtillirt man es ſehr langſam mit reinem Waſſer, bis drei Viertel davon in die Vorlage gegangen ſind;

es bleibt noch Paraffin zurück. Das Deſtillat wird nun 24 Stunden lang unter den Rezipienten der Luftpumpe gebracht; man kocht es dann mit einigen Grammen Kalium, welches rothbraune Flocken daraus abſondert. Wenn es nach wiederholter Behandlung ſich nicht mehr trübt und das Kalium metalliſch bleibt, ſo dekantirt man es.

Dieſes Produkt iſt das Eupion; es iſt nur dann ganz rein, wenn es ohne Rußbildung brennt und nicht mehr als 0,740 wiegt.

Man ſcheidet das Eupion vom Paraffin entweder durch Deſtillation bei ſtarkem Waſſerzuſatz, weil es etwas flüchtiger iſt als das Paraffin, oder die Scheidung kann auch durch Weingeiſt geſchehen, in welchem das Paraffin löslich iſt, oder auch durch Anwendung großer Kälte, welche dieſe Subſtanz zur Kryſtalliſation beſtimmt. Die Deſtillation mit Waſſer, wenn man die erſten Antheile fortgehen läßt, liefert übrigens ein ganz von Paraffin gereinigtes Eupion.

Durch die oben beſchriebenen Methoden, beſonders wenn man einige Modifikationen anbringt, extrahirt man das Eupion aus dem vegetabiliſchen und das Paraffin aus dem thieriſchen Theer.

Kreoſot.

Reichenbach, Schw.-Seidels Journ. LXVI, 301 und 345. LXVII, 1. LXVIII, 57. — Ettling, Ann. d. Pharm. VI, 208. — Schweigger-Seidel, deſſen Journ. LXVIII, 117. — Krüger, Ann. d. Pharm. XII, 322. — Bley, ebendaſ. XII, 343. — Köne, ebendaſ. XVI, 63.

3280. Dieſe, ebenfalls von Reichenbach entdeckte Subſtanz iſt ein öliges farbloſes durchſichtiges Liquidum, das die Lichtſtrahlen ſehr ſtark bricht. Sein Geruch iſt durchdringend, unangenehm und ähnelt dem des geräucherten Fleiſches. Es ſchmeckt brennend und ſtark ätzend; ſein ſpezif. Gewicht iſt 1,037, bei 20° C.; es kocht bei 203° C. und gefriert noch nicht bei 27° unter Null. Es brennt mit rußender Flamme. Die Elektrizität leitet es nicht.

Mit Waſſer bildet es bei gewöhnlicher Temperatur zwei verſchiedene Verbindungen; die eine iſt eine Auflöſung von

1,25 Proz. Kreoſotgehalt in Waſſer; die andere dagegen iſt eine Auflöſung von 10 Th. Waſſer in 100 Th. Kreoſot.

Die wäßrige Auflöſung dieſer Subſtanz iſt neutral. Die Säuren ebenſo wenig wie die Alkalien, mit denen es übrigens mehrere intereſſante Verbindungen bildet, werden durch die Vereinigung mit denſelben neutraliſirt.

Das konzentrirte Kreoſot löſt das Kupferoxyd auf und färbt ſich dadurch chokoladebraun; in der Siedhitze reduzirt es das Queckſilberoxyd und verwandelt ſich dann ſelbſt in ein Harz, welches kein Kreoſot mehr enthält. Die Salpeterſäure greift daſſelbe an und es entwickeln ſich dabei rothe Dämpfe.

Durch Chlor, Brom, Jod, Phosphor und Schwefel wird es gefärbt. Indem es Chlor abſorbirt wird es anfangs blaßgelb, dann dunkel röthlichgelb, und zuletzt bildet ſich das oben erwähnte Harz.

Wirft man Kalium in Kreoſot, ſo verſchwindet es unter Gasentbindung und Kalibildung, welches letztere mit dem verdickten Kreoſot verbunden bleibt. Ein Theil dieſer Subſtanz ſcheidet ſich durch Deſtillation unverändert davon ab.

Die konzentrirte Schwefelſäure in kleinen Portionen zugegeben, färbt das Kreoſot roth, größere Quantitäten aber ſchwärzen und verdicken es; die Schwefelſäure wird zerſetzt und Schwefel wird frei.

Unter allen organiſchen Säuren löſt die Eſſigſäure das Kreoſot am beſten auf, denn beide Körper miſchen ſich in allen Verhältniſſen; es ſcheint demnach, daß die Eſſigſäure das ſpezifiſche Löſungsmittel für das Kreoſot iſt.

Dieſe Subſtanz bildet ſchon bei gewöhnlicher Temperatur zwei Verbindungen mit Kali: die eine iſt waſſerfrei, flüſſig und beſitzt die Oelkonſiſtenz; die andere iſt ein Hydrat und kryſtalliſirt in weißen perlmutterglänzenden Blättchen. Alle Säuren, ſelbſt die Kohlenſäure ſcheiden das Kreoſot unverändert aus dieſen Verbindungen wieder ab. Auf gleiche Weiſe verhält es ſich gegen Natron.

Es hat eine ſtarke Verwandtſchaft zum Kalk- und Baryt-Hydrat und gibt mit dieſen Körpern ſchmutzig weiße, im Waſſer lösliche Verbindungen, welche getrocknet, als blaß

roſenrothes Pulver erſcheinen. Das Ammoniak löſt das Kreoſot ſchon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf. Gewöhnlich begleitet auch dieſes Alkali das Kreoſot und kann nur ſchwierig davon geſchieden werden.

Das Kreoſot löſt viele Salze auf; einige ſchon in der Kälte, viele andere dagegen mit Hilfe der Wärme. Einige werden reduzirt, allein die meiſten ſondern ſich beim Erkalten in Kryſtallen ab, wie z. B. das eſſigſaure Kali, Natron, Ammoniak, Blei, Zink, und die Chloride des Kalks und Zinns. Es reduzirt das eſſigſaure und ſalpeterſaure Silber.

Der Alkohol, der Aether, der Schwefelkohlenſtoff, das Eupion, die Bergnaphtha und der Eſſigäther miſchen ſich in allen Verhältniſſen mit ihm.

Das Paraffin, obſchon es gleichen Urſprung hat, zeigt wenig Verwandtſchaft zum Kreoſot; es löſt ſich darin nur dann um ſo leichter auf, jemehr letzteres Eupion enthält und das aufgelöſte Paraffinquantum ſteht im geraden Verhältniß zum Eupiongehalt.

Von allen organiſchen Subſtanzen löſen ſich die Harze und die Farbſtoffe am beſten im Kreoſot auf, und zwar *ſelbſt* in der Kälte löſt es ſie gänzlich auf. Mit Cochenille liefert es ſchon bei gewöhnlicher Temperatur eine gelblichrothe, mit Drachenblut eine rothe, mit rothem Santel eine rothe, mit gelbem Santel eine gelbe, mit Orſeille eine purpurrothe, mit Krapp eine gelbe, mit Safran eine goldgelbe Auflöſung. Mit Indigo in Berührung, löſt es ſeinen Farbſtoff, welcher ſich durch Zuſatz von Alkohol und Waſſer wieder fällen läßt. Das Kreoſot löſt nur ſehr wenig Kautſchuk in der Siedhitze auf, unterſcheidet ſich daher weſentlich vom Eupion, welches dieſen letztern Körper ſehr leicht auflöſt.

3281. Die noch nicht erwähnten Eigenſchaften des Kreoſots ſind unbezweifelt die merkwürdigſten. Mit Eiweiß in Berührung gebracht, koogulirt dieſes auf der Stelle. Gießt man in eine wäßrige verdünnte Eiweißlöſung nur einen einzigen Tropfen Kreoſot, ſo wird dieſer ſogleich durch weiße geronnene Eiweißhäutchen eingehüllt.

Bringt man friſches Fleiſch in eine Kreoſotauflöſung und zieht es nach ungefähr einer Stunde wieder heraus, ſo

kann man es der Sonnenhitze ausſetzen, ohne das es in Fäulniß geräth; in acht Tagen trocknet es aus und riecht dann angenehm wie gutes geräuchertes Fleiſch, während es eine rothbraune Farbe angenommen hat. Fiſche können auch auf dieſelbe Weiſe konſervirt werden. Da nun die brenzliche Holzſäure und das Theerwaſſer denſelben Effekt hervorbringen, ſo kann auch kein Zweifel mehr darüber ſeyn, daß eigentlich das Kreoſot das fäulnißwidrige Mittel dieſer Flüſſigkeiten ſowohl als des Rauches iſt.

Das Kreoſot macht das Eiweiß des Blutes gerinnen; dieſes Gerinnen findet auf der Stelle ſtatt, wenn die beiden Flüſſigkeiten konzentrirt ſind; dagegen erfolgt es nur allmählich, wenn entweder die eine oder die andere mit Waſſer verdünnt iſt. Der von andern Subſtanzen wohl gereinigte thieriſche Faſerſtoff wird durch das Kreoſot nicht angegriffen.

Die Einwirkung dieſer Subſtanz auf den thieriſchen Organismus iſt beſonders bemerkenswerth. Auf die Zunge gebracht, verurſacht ſie einen heftigen Schmerz. Gießt man konzentrirtes Kreoſot auf die Haut, ſo zerſtört es die Epidermis. Inſekten und Fiſche in eine Kreoſotauflöſung getaucht, ſterben ſchnell. Auch die Pflanzen verderben, wenn ſie mit dieſer Auflöſung begoſſen werden. Die giftige Wirkung iſt wahrſcheinlich derſelben Eigenſchaft zuzuſchreiben, welche das Kreoſot fähig macht das Fleiſch gegen Fäulniß zu ſchützen; es macht das Eiweiß der thieriſchen Flüſſigkeiten oder des Zollgewebes am lebenden Körper gerinnen.

Es kann ſehr gut den Theer, die brenzliche Holzſäure, Dippels thieriſches Oel und das brenzliche Waſſer beim mediziniſchen Gebrauch erſetzen. Man hat in Deutſchland die Anwendung des Kreoſots gegen den Zahnfraß, gegen Blutflüſſe, gegen gewiſſe Geſchwüre und ſelbſt gegen den Bruſtkrebs empfohlen *). Die in Frankreich damit angeſtellten Verſuche haben jedoch nicht ganz den erwünſchten Erfolg gehabt. Einige Vergiftungsfälle, welche bei dieſen Behandlungen vorkamen, machen jedenfalls bei Anwendung dieſes neuen Mittels die höchſte Vorſicht nothwendig.

---

*) Reichenbach hierüber in Schweigg.-Seidels Journ. LXVIII, 57.

3282. Man hat zur Bereitung des Kreoſots zwei verſchiedene Verfahrungsarten angegeben: nach der einen wird es aus der brenzlichen Holzſäure und nach der andern aus dem Theer ausgeſchieden; wir wollen nur das letztere Verfahren beſchreiben, weil der Theer ein größeres Quantum dieſer Subſtanz liefert und die Darſtellung daraus leichter iſt. Beide Methoden unterſcheiden ſich nur im Anfang der Operation voneinander.

Man deſtillirt den Holztheer in eiſernen Retorten ſo lange, bis der Rückſtand die Konſiſtenz des ſchwarzen Pechs angenommen hat. Es iſt räthlich, die Operation lieber früher als ſpäter zu beendigen, weil ſonſt vom Rückſtand, der ſich aufs Neue verkohlt, in die deſtillirte Flüſſigkeit wieder brenzliche Produkte von derſelben Beſchaffenheit übergehen würden, als man daraus abſondern wollte. Die in der Vorlage aufgefangene Flüſſigkeit enthält Oel, ſaures und brenzliches Waſſer; das letztere wird weggegoſſen.

Das dekantirte Oel wird aufs Neue in gläſernen Retorten deſtillirt und auch hierbei darf die Deſtillation nicht ſo weit getrieben werden, daß der Rückſtand trocken wird; das ſaure Waſſer, was ſich wieder in der Vorlage ſammelt, wird wieder weggegoſſen. Bei dieſen beiden Deſtillationen iſt das bei niedriger Temperatur übergehende Oel leicht. Sein ſpezifiſches Gewicht nimmt aber bei ſteigenden Hitzgraden zu. Mann nimmt den Zeitpunkt wahr, wo das Oel von ſelbſt im Waſſer zu Boden ſinkt, denn alles darauf ſchwimmende enthält wenig Kreoſot; es beſteht aus viel Eupion und verſchiedenen andern leichtern Subſtanzen, welche jenes wieder verunreinigen; dieſe obere Schicht muß alſo weggegeben werden.

Das Theeröl, welches ſchwerer als Waſſer, iſt blaßgelb; es bräunt ſich an der Luft; ſein Geruch iſt unangenehm, ſein Geſchmack ſauer, ätzend, ſüßlich und bitter zugleich.

Man erhitzt es und giebt kohlenſaures Kali hinzu, bis ſich keine Kohlenſäure mehr entbindet; hierauf dekantirt man es, um es von der erhaltenen Auflöſung des eſſigſauren Kali's abzuſcheiden, und deſtillirt es dann aufs Neue in einer Glasretorte. Die Deſtillation wird nicht bis zur Trockne

fortgeſeſetzt und alle zuerſt übergehenden, auf dem Waſſer ſchwimmenden Produkte werden weggegoſſen.

Man löſt das Oel in einer Aetzkaliauflöſung von 1,12 ſp. G. auf. Es entbindet ſich viel Wärme; ein Antheil, beſtehend aus Eupion und mehreren Oelen, löſt ſich nicht auf und ſchwimmt auf der Oberfläche; man nimmt es dann ab. Die alkaliſche Auflöſung wird in eine offene Schale gegoſſen und allmählig bis zum Kochen erhitzt. Sie abſorbirt nun ſchnell eine große Menge Sauerſtoff aus der Luft; eine darin enthaltenene oxydirbare Subſtanz wird größtentheils durch dieſe Abſorption zerſetzt, und dann bräunt ſich das Gemenge. Nach dem Erkalten, was man ebenfalls an offener Luft ſtatt finden läßt, giebt man verdünnte Schwefelſäure hinzu, bis das Oel frei geworden.

Man deſtillirt es mit Waſſer, dem man etwas Aetzkali zufügt. Da das Waſſer einen Theil Kreoſot auflöſt, ſo muß man, um einen allzugroßen Verluſt zu vermeiden, das bei der Deſtillation übergehende Waſſer von Zeit zu Zeit wieder zurückgeben. Man erhält das Waſſer beſtändig im Kochen, allein demungeachtet ſchreitet die Deſtillation langſam vorwärts, weil das Kreoſot bei 100° C. nur ſchwach verdunſtet. Es tritt ein Zeitpunkt ein, bei welchem, obſchon man noch viel Oel in der Retorte ſieht, das übergehende immer weniger wird, wenn gleich man ſtärker feuert. Nun muß die Deſtillation unterbrochen werden. Der Rückſtand enthält Picamar, eine kleine Menge dieſes Körper mit Kali verbunden, ſchwefelſaures und etwas eſſigſaures Kali, nebſt dem braunen Stoff.

Man ſcheidet das deſtillirte Oel vom Waſſer, das mit ihm zugleich übergegangen iſt, und löſt es zu zweiten Mal in einer Kaliſolution von 1,12 ſp. Gew. Es bleibt nun aufs Neue eine namhafte Menge leichten Oels zurück, das ſich nicht auflöſt; dieß beſteht noch aus Eupion mit verſchiedenen öligen Produkten gemiſcht; man ſetzt es bei Seite. Man erhitzt nun langſam das Gemenge an freier Luft bis zum Kochen und läßt es nach und nach erkalten; es bräunt ſich nun aufs Neue, aber viel weniger. Es wird noch Schwefelſäure zugeſetzt und zwar dießmal ein kleiner Ueberſchuß, damit das

Oel ſelbſt etwas davon abſorbire; hierauf wäſcht man dieſes wiederholt mit kaltem Waſſer, bis es nicht mehr ſauer iſt.

Man wiederholt die Deſtillation mit Waſſer, dem man dieſes Mal kein Kali, ſondern etwas Phosphorſäure zuſetzt, um etwas Ammoniak wegzuſchaffen, welches noch vom Oel zurückgehalten wird.

Hierauf löſt man das Oel zum dritten Mal in Aetzkali auf. Wenn die angegebene Vorſichtsmaßregel gehörig beobachtet worden iſt, ſo verbinden ſich beide Körper, ohne einen öligen Rückſtand zu hinterlaſſen; erhitzt man das Gemiſch nun an der Luft, ſo wird es nicht mehr braun und färbt ſich bloß etwas ſchwach röthlich.

In dieſem Zuſtand iſt das Kreoſot nicht vollkommen rein, allein es kann nunmehr zu mediziniſchem Gebrauch verwendet werden. Um es gänzlich rein darzuſtellen, darf man es bloß mit Waſſer noch deſtilliren, dann das erhaltene Produkt, welches hydratiſch geworden iſt, rektifiziren. Es geht anfänglich viel Waſſer in die Vorlage, wenn die Hitze noch nicht geſteigert worden iſt; nach und nach wird es weniger, dann verſchwindet es gänzlich; zugleich geht etwas Kreoſot über. Die erſten Produkte werden weggeſchüttet, und das Kreoſot wird erſt aufgefangen, wenn es allein überdeſtillirt und der Siedepunkt bis auf 203° C. ſteigt. Man könnte dieſes letztere Produkt noch reiner darſtellen, wenn man es noch einmal rektifizirte und die Dämpfe über Chlorcalcium ſtreichen ließe.

Es iſt dieß das komplizirte Verfahren, das Reichenbach zur Darſtellung des Kreoſots anwendet; man ſieht wohl ein, daß es zwar nicht gerade ſchwierig auszuführen iſt, aber ſehr langwierig, und es wird ohne Zweifel abgekürzt werden können, wenn man die Eigenſchaften dieſes Körpers beſſer kennen gelernt haben wird. *)

---

*) Das Kreoſot wird bereits von verſchiedenen Seiten billig in den Handel geliefert, indem ſich mehrere Chemiker mit der Bereitung deſſelben beſchäftigen, und gewiß die Bereitungsart vereinfacht haben werden. Das erſte in den Handel gekommene Kreoſot verdankt man dem berühmten Entdecker deſſelben ſelbſt, dem es an ſeinen großartigen Holzverkohlungsanſtalten in Blansko in Mähren, leichter als irgend einem andern Chemiker werden mußte, aus

3283. Die Analyſe des Kreoſots wurde von Ettling gemacht und zwar mit einem von Reichenbach ſelbſt dargeſtellten Produkt, welches dieſer trotz aller Anſtrengung nicht ganz waſſerfrei erhalten konnte. Es beſteht aus

Kohlenſtoff	77,42
Waſſerſtoff	8,12
Sauerſtoff	14,46
	100,00

Die Formel, welche ſich dieſem Reſultat am beſten anpaſſen läßt, wäre $C^{14} H^{9}$, vorausgeſetzt, daß dieſe Subſtanz ungefähr noch 3 Prozent Waſſer zurückhält. Wir lernen alſo dadurch nicht viel, um ſomehr, da man bisher auf keine andere Weiſe das Atomgewicht des Kreoſots beſtimmen konnte.

Picamar und Pittakall.

Reichenbach, Schw.-Seidels J. LXVIII, 1.

Reichenbach ertheilte dieſe Namen zweien Subſtanzen, welche ſich in den Deſtillationsprodukten organiſcher Körper finden.

3284. Picamar. Um die erſte dieſer beiden Subſtanzen zu erhalten, deſtillirt man Holztheer und wechſelt dabei die Vorlage. Die übergegangenen Portionen, welche ein ſpezifiſches Gewicht von 1,080 bis 1,095 haben, werden in acht Theilen einer Aetzkaliauflöſung von 1,15 ſp. Gew. gegoſſen, damit ſchnell umgeſchüttelt und nachher ſich ſelbſt überlaſſen. Es bildet ſich anfangs auf der Oberfläche eine Schicht von unreinem Eupion, welches Paraffin enthält, dann klärt ſich die Flüſſigkeit und in ihr bilden ſich nach 24 Stunden glänzende nadelförmige oder blättrige Kryſtalle. Man preßt dieſe Kryſtalle aus und löſt ſie verſchiedene Male in einer kochenden Aetzkaliauflöſung, bis die Mutterlaugen farblos ſind und die Kryſtalle nankinfärbig erſcheinen. Man zerſetzt ſie durch verdünnte Phosphorſäure; das Kali verbindet ſich mit der

den ungeheuren Theermaſſen, die dort gewonnen werden, das Kreoſot in größern Quantitäten darzuſtellen. (Erdmann u. Schw.-Seidels Journ. I, 31 u. II, 61.)

A. u. E.

Säure und es ſcheidet ſich ein klares bräunliches Oel ab. Dieſes wird nun zwei bis drei Mal mit Waſſer deſtillirt, welches zuvor mit etwas Phosphorſäure angeſäuert worden; hierauf deſtillirt man aufs Neue, ohne irgend einen Zuſatz. Der alſo erhaltene Körper iſt das Picamar.

Er iſt faſt farblos, klar, durchſichtig und hat die Konſiſtenz eines etwas dicken Oels; er fühlt ſich wie Fett an, riecht ſchwach und eigenthümlich, jedoch nicht unangenehm. Sein charakteriſtiſcher Geſchmack iſt unerträglich bitter, brennend, dann etwas erfriſchend wie der von Pfeffermünz. Sein ſpezif. Gewicht iſt 1,10 bei 20° C. Nach Reichenbach iſt es der bittere Beſtandtheil aller empyreumatiſchen Produkte.

Der Sauerſtoff ſcheint bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf einzuwirken. Die Mennig wird durch das Picamar zu Oxyd und das Queckſilberoxyd ganz reducirt.

Das Chlor, das Brom und das Jod greifen daſſelbe an und verändern es.

In der Schwefelſäure löſt es ſich unverändert auf, und erſt in einer Hitze von 150° zerſetzt ſich dieſe Auflöſung.

Die Salpeterſäure zerſtört daſſelbe; in Eſſigſäure löſt es ſich leicht auf. Reichenbach glaubt, der bittere Geſchmack der gewöhnlichen Holzſäure rühre vom Picamar her.

Es bildet mit dem Kali kryſtalliniſche Verbindungen. Dieſe Kryſtalle ſind in Alkohol beinahe unlöslich. Der ſchwache Alkohol löſt in der Wärme viel von der Verbindung des Picamars mit Kali, welches ſich durch Abkühlen in weißen Kryſtallen wieder daraus abſondert.

Sind dieſe Kryſtalle nicht ganz rein, ſo färben ſie ſich nach und nach braun oder blau; ſind ſie ſehr unrein, ſo werden ſie faſt indigblau.

Das Kali in dieſer Verbindung iſt nicht neutraliſirt; es reagirt immer noch alkaliſch. Der Kalk, das Natron, der Baryt und das Ammoniak verbinden ſich ebenfalls mit dieſem Körper.

Das Picamar löſt ſich in allen Verhältniſſen in Alkohol, Schwefeläther, Eſſigäther, Holzgeiſt und im Kreoſot auf; es löſt das Paraffin, den Asphalt und den Bernſtein nicht auf.

Der Kautſchuck löſt ſich darin mit Hilfe der Wärme auf, fällt aber beim Erkalten wieder heraus.

3285. Pittakall. Setzt man zu einer weingeiſtigen Auflöſung des unreinen Picamars oder ſelbſt des Theeröls einige Tropfen Barytwaſſer, ſo färbt ſich die Auflöſung plötzlich ſchön blau und nimmt nach 5 Minuten ſogar Indigofarbe an. Dieſe Erſcheinung rührt von der Anweſenheit einer blauen Subſtanz her, welche Reichenbach ebenfalls zuerſt beſchrieben hat.

Dieſer Körper, der entweder flockig aus ſeinen Auflöſungen niedergefallen oder durch Abdampfen gewonnen worden, vereinigt ſich zu einer dunkelblauen, feſten und ſpröden Maſſe wie der Indigo iſt. Er nimmt auch wie dieſer durch Reiben Kupferglanz an, deſſen Farbe ſich nach dem Grade der Reinheit ins Goldgelbe oder ſelbſt ins Meſſinggelbe zieht. Der Goldglanz herrſcht immer vor und fehlt nie, ſo daß alle Körper, auf welche man dieſe Subſtanz ausbreitet, vergoldet erſcheinen.

Dieſer Stoff iſt geruch- und geſchmacklos und wenig flüchtig. In der Hitze verkohlt er ſich ohne nach Ammoniak zu riechen. Es löſt ſich nicht im Waſſer, läßt ſich aber in dieſer Flüſſigkeit ſo fein aufſchlämmen, daß er durch die Filter dringt und die Flüſſigkeit blau färbt.

An der Luft und im Lichte iſt er unveränderlich. Schon bei gewöhnlicher Temperatur löſt er ſich in verdünnter Schwefelſäure und in Salzſäure auf. Durch die Salpeterſäure wird er zerſetzt. Die Eſſigſäure löſt viel davon auf; die ſaure Auflöſung iſt morgenroth gefärbt und wird wieder ſchön blau durch überſchüſſig zugeſetztes Alkali. Das Pittakall iſt nach Reichenbach auf Säuren und Alkalien ein noch empfindlicheres Reagenz als das Lackmus.

Der Alkohol, Aether und das Eupion löſen daſſelbe nicht auf. Mit eſſigſaurem Blei, Zinnchlorid, ſchwefelſaurem Kupferammoniak, eſſigſaurer Thonerde liefert es eine ſchöne blaue, ins Violette ſpielende Farbe. Dieſer Körper könnte nach Reichenbachs Vermuthung vielleicht als Farbſtoff angewendet werden.

Da die Deſtillation organiſcher Körper ſo eigenthümliche, beſtimmt charakteriſirte Produkte geliefert hat, ſo muß ſich die Aufmerkſamkeit der Chemiker in Zukunft immer mehr auf die durch dieſe Art des chemiſchen Prozeſſes erzeugte Subſtanzen richten.

Sie liefert verſchiedene bekannte Subſtanzen, welche aufs Neue unterſucht werden ſollten, wie z. B. die Wachsſubſtanz und die realgarfarbige Subſtanz, welche Colin und Robiquet gegen das Ende der Deſtillation des Bernſteins erhalten haben.

Zuſatz zu Kapitel XIV. — Kapnomor.

Außer den oben beſchriebenen, in den Deſtillationsprodukten organiſcher Körper vorkommenden eigenthümlichen Subſtanzen hat Reichenbach noch einen neuen Stoff im Theer entdeckt, den er Kapnomor nennt *).

Eigenſchaft. Das Kapnomor iſt eine durchſichtige, waſſerhelle und farbloſe Flüſſigkeit, welche das Licht ſo ſtark wie das Kreoſot bricht. Sein Geruch iſt ſtark, aber angenehm und faſt aromatiſch. Es ſchmeckt anfangs ſehr ſchwach, nachher aber beiſſend und wird endlich faſt unerträglich, bis dieſe Empfindung nach und nach ſpurlos wieder verſchwindet.

Es wiegt bei 20° C. 0,9775. Bei 185° C. und 0,718 Meter Barometerſtand kocht es und verdampft dann ohne allen Rückſtand. Bei 21° C. gefriert es noch nicht.

Auf Papier erzeugt es Fettflecken, die an der Luft aber wieder verſchwinden, ohne eine Spur zurückzulaſſen.

Das Kapnomor iſt ein indifferenter Körper und reagirt weder für ſich, noch in Weingeiſt oder in Waſſer, nicht auf Lakmus noch auf Curcuma.

Zum Sauerſtoff zeigt es bei gewöhnlicher Temperatur keine lebhafte Verwandtſchaft. Mit Hilfe eines Dochtes brennt es ruhig, aber mit rußender Flamme. In einem Platinlöffel erhitzt, entzündet es ſich und verbrennt ohne allen Rückſtand.

Mennig, Queckſilberoxyd und Kupferoxyd wirken ſelbſt, wenn ſie mit Kapnomor erhitzt werden, nicht auf dieſes ein.

*) Erdmann und Schw.-Seidels J. I, 1.

Salpeterſäure von 1,230 färbt es dunkelbraun und wird dabei gelb; ſtärkere von 1,450 erhitzt ſich damit und färbt es erſt grün, dann braun; konzentrirte Salpeterſäure brauſt unter Erhitzung und Ausſtoßen von braunen Dämpfen heftig auf und färbt das Oel unter Zerſetzung klar braun.

Chlor kalt durchgeleitet wird ſtark abſorbirt, die Flüſſigkeit erwärmt ſich und es ſcheidet ſich Waſſer aus, wenn davon noch im Kapnomor enthalten iſt. Das Chlor ſelbſt verändert ſich in Salzſäure, die in Dämpfen fortgeht. Das Kapnomor wird dadurch in einen neuen öligen Körper umgebildet, der ungleich ſchwerer und dickflüſſiger, ungefärbt und im Waſſer unlöslich iſt. Iſt das Kapnomor nur mit der geringſten Spur desjenigen Oels verunreinigt, dem das Pittakall ſeine Entſtehung, ſo färbt es ſich ſogleich beim Eintritt der erſten Chlorblaſen violett und wird ſpäter gelb, wenn es ſich allmählig mit Chlor ſättigt.

Brom und Jod wirken ebenfalls auf Kapnomor und verändern daſſelbe, während ſie aufgelöſt werden.

Schwefel, Selen löſen ſich mit Hilfe der Wärme, Phosphor aber ſchon in der Kälte darin auf.

Kalium und Natrium entwickeln, mit Kapnomor zuſammengebracht, einige Bläschen; erſteres überzieht ſich mit einer braunen Rinde, letzteres aber färbt ſich nicht braun.

Schwefelſäure von 1,850 nimmt vom Kapnomor mehr als das eigene Gewicht auf, erwärmt ſich dabei und bleibt klar und unzerſetzt. Selbſt mit etwas Waſſer bis zu ½ ihres Volums verdünnte Schwefelſäure löſt noch Kapnomor auf. Die Verbindung gleicher Mengen Oels und Säure wird purpurroth und klar. Erhitzt man ſie bis zum Sieden, ſo tritt Zerſetzung ein und das Gemiſch wird ſchwarz.

Vegetabiliſche Säuren zeigen keine beſondere Reaction auf das Kapnomor.

Waſſer löſt nur wenig Kapnomor auf, und umgekehrt löſt das Kapnomor auch etwas Waſſer auf.

Kali wird weder im waſſerfreien noch im hydratiſchen Zuſtand, ſelbſt in der Siedhitze nicht vom Kapnomor aufgenommen, aber bei mehrtägiger Berührung mit demſelben bilden ſich braune Flocken, wie beim längern Liegen des Ka-

liums in Steinöl. Kalilaugen von jeder Konzentration wirken nicht auf das Kapnomor, welches ganz frei darin bleibt. Natrium wirkt wie Kali, nur erzeugt es als trocknes Hydrat die braunen Flocken weit langſamer.

Kalk- und Barythydrat reagiren weder kalt noch ſiedend auf das Kapnomor. Ebenſo wenig wirkt Ammoniakflüſſigkeit darauf ein.

Alkohol und Aether löſen das Kapnomor in jedem Verhältniß auf; ſelbſt waſſerhaltiger Weingeiſt iſt noch ein gutes Löſungsmittel für daſſelbe.

Sehr leicht löſen ſich in Kapnomor: Terpentinöl, Kreoſot, Kampher, Naphthalin, Paraffin, Stearin, Cholesterin, Cetin und Myricin.

Mehrere Harze, wie Maſtix, Benzoe, Guajak, und Colophonium werden ebenfalls aufgelöſt. Kautſchuk wird kalt ſtark aufgeſchwellt, löſt ſich aber in mehreren Wochen nicht darin auf; erhitzt man aber das Oel, ſo löſt es daſſelbe in wenigen Minuten vollſtändig auf; wenn es vorher in kaltem Kapnomor aufgeſchwellt worden; außerdem geht die Auflöſung langſamer vor ſich. Wird dieſe Kautſchukauflöſung auf eine Glasplatte gebracht und erhitzt, ſo verdampft das Löſungsmittel und das Kautſchuk bleibt unverändert zurück. Wird das Kapnomor nicht ganz rein angewendet, ſo bleibt das Kautſchuk beim Erhitzen der Löſung klebrig zurück, was von einem Reſte eines nicht trocknenden Oels herrührt. Ohne Zweifel iſt es daher vorzüglich das Kapnomor, welchem das Steinkohlenöl und alle empyreumatiſchen Oele ihre relative Auflöſungskraft auf das Federharz verdanken.

Bereitung. Man rektifizirt rohen Buchentheer oder andern Theer von der trocknen Deſtillation in der Weiſe, daß man die Deſtillation abbricht und diejenigen Theile, welche leichter als Waſſer ſind, abſondert, und die andern, welche ſchwerer ſind, in Arbeit nimmt. Man mengt dieſe ſo lange mit kohlenſaurem Kali, als noch unter Umſchütteln ein Aufbrauſen erfolgt, wodurch die Eſſigſäure abgeſchieden wird. Das Oel trennt man und mengt es mit kalter Aetzkalilauge von 1,20 ſp. Gew., wobei man fleißig ſchüttelt und endlich

das Gemiſch ſich klären läßt. Alles was ſich nicht aufgelöſt hat und bei Behandlung mit neuer Lauge unlöslich bleibt, entfernt man. Die alkaliſche Auflöſung bringt man nun in einem offnen Gefäße über Feuer, erwärmt langſam und läßt ſie kurze Zeit ſieden. Nach dem Wiedererkalten, das man auf allmählig erlöſchendem Feuer vor ſich gehen läßt, zerſetzt man mit verdünnter Schwefelſäure in kleinem Ueberſchuſſe; es wird nun viel ſchwarzbraunes Oel frei, welches man noch heiß abhebt, in eine Retorte bringt, mit etwas Kalilauge verſetzt, bis die Miſchung beim Schütteln alkaliſch reagirt und dann abdeſtillirt, jedoch nicht bis zur Trockne. — Das ölige klare und blaſſe Deſtillat löſt man nun in etwas ſchwächerer Kalilauge auf, etwa von 1,16 und verfährt damit ganz auf dieſelbe Weiſe, indem man erſt einen Antheil, der ungelöſt blieb, abſondert und bei Seite ſetzt, bis zum Sieden offen erwärmt und erkalten läßt, dann mit verdünnter Schwefelſäure verſetzt, das freigewordene Oel abzieht, mit etwas Kali entſäuert und alkaliſch macht, und wieder deſtillirt. — Daſſelbe wiederholt man zum zweiten Mal ganz ſo, nur mit Lauge von 1,12 und endlich zum dritten und vierten Mal mit Laugen von 1,08 und 1,05 ſp. Gew. Bei jeder Auflöſung in Kali wird man einen Theil ungelöſten Oels übrig behalten, der jedesmal kleiner ausfällt, außer zuletzt, wo in der Lauge alles klar ohne Rückſtand ſich auflöſt. Derjenige ungelöſte Rückſtand nun, welcher als der Letzte erſcheint, enthält das geſuchte Oel im verhältnißmäßig am wenigſten unreinen Zuſtande, und dieſen wendet man nun, indem man alles übrige wegſchafft, zur weitern Verarbeitung an. Sollte die letzte von der ſchwächſten alkaliſchen Lauge nicht aufgelöſte Oelportion in zu geringer Menge erſcheinen, ſo vereinigt man mit ihr die vorletzte, welche ihr an relativer Reinheit zunächſt ſteht.

Bis hieher wurde die Arbeit gerade wie bei der Kreoſotbereitung geführt, nun weicht ſie aber ab, indem man die Laugenlöſungen verläßt, die dem Hauptbeſtandtheile nach Kreoſot enthalten, und dasjenige weiter behandelt, was dieſe nicht auflöſten und was hauptſächlich aus dem neuen Stoffe beſteht. Da es jedoch noch nicht frei von Kreoſot iſt, ſo

muß es zuvor aufs Neue mit konzentrirter Kalilauge von 1,20 verſetzt und anhaltend ſtark geſchüttelt, dann geklärt, von der Lauge abgenommen und deſtillirt werden. Das Deſtillat erſcheint jetzt farblos. Man miſcht hierauf vorſichtig und allmählig unter beſtändigem Umrühren ein gleiches Volum mit dem Oele; es erhitzt ſich dabei, kocht aber nicht, bräunt ſich auch nicht, entwickelt kaum einige Spuren von ſchweflichter Säure und bleibt klar, färbt ſich aber roth. Iſt die vorhergehende Arbeit gut vollbracht, ſo löſt ſich das Oel ohne allen Rückſtand im Vitriolöl ohne Trübung, und ohne nach einiger Zeit ein klares weißes Oel auf der Oberfläche des Gemiſches abzuſondern. Erſchiene ein ſolches dennoch, ſo wäre es unreines Eupion, und ein Beweis, daß die Behandlung mit ſtufenweiſe ſchwächern Laugen unvollkommen vollbracht worden wäre. Die ſchwefelſaure Löſung läßt man einige Stunden ſtehen, bis ſie kalt geworden und miſcht ſie dann mit einer doppelten Menge Waſſer. Sie erwärmt und trübt ſich und ſcheidet nach der Klärung eine kleine Menge Oel aus, das darüber ſchwimmt, dann abgenommen und entfernt wird. Hierauf neutraliſirt man die Miſchung mit Ammoniak, läßt ſie ruhig ſich klären, ſchöpft das Wenige, was ſich ausſcheidet, ab, und bringt ſie klar in eine Glasretorte zum Deſtilliren. Es geht erſt ammoniakaliſches Waſſer über und eine kleine Menge Oel, die man beide wegſchüttet. Darauf folgt die größere Menge faſt reines Waſſer. Zuletzt wenn der Rückſtand anfängt trocken zu werden, tritt bei verſtärkter Hitze Oel über, das an das Ammoniakſalz feſtgebunden war. Man ſammelt dieſes, löſt es nochmals in gleicher Menge Vitriolöl auf, verdünnt es mit Waſſer, neutraliſirt mit Ammoniak, deſtillirt die Miſchung, die nun blos ammoniakaliſches Waſſer, aber kein darüber ſchwimmendes Oel mehr liefert und treibt endlich von dem trocknen, ſauren, ſchwefelſauren Ammoniak das gebundene Oel für ſich ab. Man wäſcht es jetzt mit etwas Kalilauge und deſtillirt es ein bis zwei Mal mit Waſſer bei ſchwacher Siedhitze langſam ab, mit der Vorſicht, die Vorlage zu wechſeln und die Arbeit dann zu endigen, wenn das übergehende Oel ein ſpez. Gewicht von 0,98 erreicht und in der Siedhitze 185° C.

überſteigt. Es bleibt dann in der Retorte ein mit etwas Fremdartigem verunreinigter kleiner Oelreſt zurück. Endlich digerirt man mit öfter erneutem friſchgeſchmolzenem Chlorcalcium und rektifizirt zuletzt für ſich in einer Weingeiſtlampe. — Man hat nun ein eigenthümliches reines Oel, welches das Kapnomor iſt.

Kapitel XV.

Aetheriſches Zitronenöl und Verbindungen deſſelben.

Thenard, Mém. d'darcueil, II, 32. — Th. v. Sauſſure, Ann. de Ch. et Ph. XIII, 259, — J. Dumas, Schweigg.. Seidels J. LXVI, 99. — Blanchet, u. Sell, Pogg. Ann. XXIX, 141.

3286. Dieſes Oel, ſo wie die meiſten derjenigen Oele, welche man aus den Früchten der Bäume von der Familie Citrus gewinnt, wird gewöhnlich durch Auspreſſen der äußern Schale der Zitronen gewonnen. Man reibt zu dem Endzweck den gelben Theil der Schale, preßt dann das geriebene zwiſchen zwei dicken und ebenen Glasplatten und ſammelt dann das abfließende Oel. Man bereitet es auch, gleich den meiſten übrigen ätheriſchen Oelen durch Deſtillation der Schalen mit Waſſer. Das Produkt, je nachdem es auf die eine oder andere Weiſe erhalten worden, beſitzt etwas verſchiedene Eigenſchaften. Das durch Auspreſſen erhaltene Oel riecht ſtets viel feiner und angenehmer, dagegen aber iſt es immer etwas trübe und der Veränderung leicht unterworfen, wegen eines Schleimgehaltes. Das durch Deſtillation erhaltene iſt vollkommen klar und der Veränderung nicht unterworfen.

Das Zitronenöl iſt ein leicht flüſſiges Liquidum von angenehmem Geruche nach Zitronen. Die gelbe Farbe, welche es anfänglich hat, verſchwindet gänzlich, wenn es mehrere Male mit Waſſer rektifizirt wird. Es kocht bei 174° C. Nach Blanchet und Sell geht ſchon bei 167° etwas über, aber erſt bei 173° fängt es an wirklich zu kochen.

Das ſpez. Gewicht des reinen Oels iſt 0,847 bei 22°. Das gewöhnliche Oel ſetzt, wenn man es in eine Kälte von 20° unter Null bringt, weiße Kryſtalle ab, die man noch nicht näher kennt; hat man es zuvor aber rektifizirt, ſo bleibt es

vollkommen klar und durchſichtig bei dieſer Temperatur. Im waſſerfreien Alkohol löſt es ſich in allen Verhältniſſen auf; aber 100 Th. Alkohol von 0,837 löſen bei 16° C. nur 14 Th. davon auf.

Das Zitronenöl gehört zu denjenigen ätheriſchen Ölen, welche nur aus Kohlenſtoff und Waſſerſtoff beſtehen; bei der Analyſe fand ich es gerade wie das Terpentinöl zuſammengeſetzt, nur mit dem Unterſchiede, daß es halb ſo ſtark verdichtet iſt. Es enthält ſonach

20 At. Kohlenſtoff . .	765,2	88,5
16 At. Waſſerſtoff . .	100,0	11,5
	865,2	100,0

Das Cedroöl und Bergamottöl zeigten mir dieſelbe Zuſammenſetzung. Daß Pomeranzenöl habe ich nicht unterſucht, es ſcheint mir aber ebenſo zuſammengeſetzt zu ſeyn.

Nach Blanchet und Sell enthielte das Zitronenöl zwei iſomeriſche Oele; das eine bildet mit Salzſäure eine kryſtalliſirte, in Alkohol lösliche Verbindung; die andere bildet mit dieſer Säure eine unkryſtalliſirbare Verbindung, welche der Alohol zerſetzt. Das erſte dieſer Oele nennen ſie Citronyl und das zweite Citryl analog dem Benzoyl. Da aber zwiſchen dieſen Subſtanzen und dem Benzoyl nicht die geringſte Aehnlichkeit ſtatt findet, ſo ſind dieſe Benennungen verwerflich, denn ſie geben einen ganz falſchen Begriff von den Beziehungen dieſer Körper untereinander. Ich habe vorher ſchon den Namen Citren für die Baſis der kryſtalliſirbaren Verbindung vorgeſchlagen und werde hier auch dieſen Namen gebrauchen. Die andere aber muß man erſt näher unterſuchen, ehe man ihr einen Namen giebt.

Wegen dieſer gleichen Zuſammenſetzung mit dem Terpentinöl bietet die Dichtigkeit des Dampfes der Zitronenöls ein ganz beſonderes Intereſſe dar. Ich habe mehrere Male dieſelbe zu beſtimmen geſucht, aber ſtets ohne Erfolg, denn das Oel verändert und färbt ſich ſehr auffallend bei der ſtarken Erhitzung, welche zur Dichtigkeitsbeſtimmung des Dampfes erforderlich iſt, oder vielleicht auch durch die vereinte Wirkung dieſer hohen Temperatur und der im Ballon enthaltenen Luft. Uebrigens läßt die Zuſammenſetzung des künſt-

lichen Zitronenkamphers, verglichen mit dem des Terpentinölkamphers wenig Zweifel über den Zuſtand der Kondenſation der Elemente, welche beide Oele bilden.

3287. **Künſtlicher Kampher des Zitronenöls.** Man erhält dieſen Körper, indem man ſalzſaures Gas in Zitronenöl leitet. Die Salzſäure wird in beträchtlicher Menge abſorbirt und das Oel verwandelt ſich großentheils in künſtlichen Kampher, wenn es gehörig rektifizirt iſt und ſehr kalt gehalten wird, und wenn ferner die hineinſtrömende Salzſäure vorher getrocknet worden. Sobald die Operation beendigt iſt, ſammelt man auf einem Filter die entſtandenen Kryſtalle. Die Mutterlauge in einer Schale der Luft ausgeſetzt, erſtarrt bald. Wiederholt man dieſe Operation nach und nach mit den neuen Mutterlaugen, ſo erhält man neue Kryſtalle und mehr künſtlichen Kampher als man dem Gewichte nach Zitronenöl angewendet hat. Uebrigens bleibt ſtets eine variable Menge des flüſſigen Produktes von aromatiſch thymianähnlichem Geruch zurück, welches mehr Salzſäure als das feſte Produkt zu enthalten ſcheint.

Der künſtliche Zitronenkampher iſt im reinem Zuſtande vollkommen weiß, riecht ſchwach und unangenehm. Nach Sauſſure kryſtalliſirt er in rechtwinkeligen vierſeitigen Prismen. Dieſe Kryſtalle ſind blättrig und perlmutterglänzend.

Dieſer Kampher ſchmilzt bei 41°, folglich leicht in kochendem Waſſer, welches ihn von überſchüſſiger Salzſäure reinigt, die zuweilen vorhanden ſeyn kann, welche ihn aber nicht verändert. Die geſchmolzene Verbindung kryſtalliſirt ſtets beim Erkalten zur ſtark glänzenden Maſſe.

Dieſer Körper zerſetzt ſich durch Deſtillation theilweiſe und zwar um ſo mehr, je langſamer die Deſtillation vor ſich geht. Das übergehende Produkt enthält ein flüchtiges, weißes, durchſichtiges Oel, welches ſalzſäurehaltig iſt und eine variable Menge Kampher enthält.

Der künſtliche Zitronenkampher enthält:

20 At. Kohlenſtoff	. .	57,97
18 At. Waſſerſtoff	. .	8,51
2 At. Chlor	. . . .	33,52
		100,00

und es läßt ſich deſſen Miſchung genau durch die Formel

$$C^{20} H^{16} + Ch^{2} H^{2}$$

ausdrücken. Aller Wahrſcheinlichkeit nach iſt das ätheriſche Oel mit der Säure zu gleichen Volumen verbunden.

Der Zitronenkampher würde ſonach aus einem Volum Salzſäure und einem Volum Kohlenwaſſerſtoff beſtehen, welcher Letztere ſeinerſeits aus fünf Volumen Kohlenſtoff und vier Volumen Waſſerſtoff zuſammengeſetzt iſt. Es findet hier daſſelbe Verhältniß ſtatt, wie bei der Baſis des künſtlichen Terpentinölkampfers, aber mit halb ſo großer Verdichtung. Dieſe beiden Oele ſind alſo iſomeriſch, weil ſie aus denſelben Elementen beſtehen, in demſelben Verhältniß miteinander verbunden, aber mit verſchiedener Sättigungskapazität.

Wie der Terpentinölkampher, zerſetzt ſich auch der Zitronenkampher durch Alkalien und liefert ein Oel, das meiner Analyſe zufolge, gerade ſo zuſammengeſetzt iſt, wie das urſprünglich angewandte Oel.

Kapitel XVI.

Kopaivaöl, Kopaivaharz und Kopaivabalſam (Huile de copahu, resine et baume de copahu).

3288. Im Handel kommt unter dem Namen Kopaivabalſam eine Subſtanz vor, welche in Braſilien und auf den Antillen aus mehreren Pflanzen des Genus copaifera gewonnen wird. Man erhält ſie durch Einſchnitte in die Pflanzen wie den gemeinen Terpentin, dem es überhaupt ſehr ähnlich zu ſeyn ſcheint.

Der Kapaivabalſam beſteht aus einem ſauern kryſtalliſirbaren Harz und einem flüchtigem Oel, welche beiden die Hauptbeſtandtheile ſind. Die Verhältniſſe derſelben können etwas voriiren, im allgemeinen aber enthält dieſer *Balſam* 40—45 Proz. flüchtiges Oel und 50 Proz. ſaures Harz. Er enthält außerdem auch etwas Weinharz und zuweilen Spuren von Waſſer. Wir haben hier nicht die Abſicht den Kapaivabalſam ſelbſt zu unterſuchen, ſondern nur die Produkte, welche man aus demſelben abſcheidet, denn der Balſam iſt nur ein Gemenge, welches erſt ſpäter einer nähern Betrachtung unterworfen werden ſoll.

Durch Deſtillation giebt der Kopaivabalſam ſein flüchtiges Oel ab und läßt ein gelbes durchſichtiges Harz zurück; behandelt man dieſes mit Naphtha, ſo löſt es ſich faſt gänzlich auf. Man erhält dann ein oder zwei Prozente eines unlöslichen Rückſtandes, welcher das Weichharz bildet. Der lösliche Antheil iſt dagegen das kryſtalliſirbare und ſaure Harz.

Kopaivaöl. Iſt dieſes Oel gehörig rektifizirt, dann durch ſtundenlanges Digeriren mit Chlorcalcium ausgetrocknet, ſo wiegt es 0,878. Es kocht bei 245°, iſt farblos, ſchmeckt ſcharf und riecht eigenthümlich aromatiſch. Abſoluter Alko-

hol löſt zwei Fünftel ſeines Gewichtes davon auf. Von käuflichem Weingeiſt braucht man dagegen fünf und zwanzig Theile, um einen Theil des Oels aufzulöſen. Der Schwefelkohlenſtoff und der Schwefeläther löſen es in allen Verhältniſſen auf. Das Kalium kann darin unverändert aufbewahrt werden. Es löſt den Schwefel und den Phosphor auf; es abſorbirt das Chlor und wird dadurch trübe und klebrig. Auch das Jod löſt es auf und färbt ſich; aber wenn man einige Tropfen Oel auf Jod fallen läßt, ſo entbindet ſich Wärme und Hydriodſäure wird ſogleich gebildet.

Die konzentrirte Schwefelſäure färbt das Oel hyacinthroth und ertheilt ihm Harzkonſiſtenz, dabei erhitzt ſich das Gemenge ſtark. Die ſchwache Salpeterſäure verwandelt es in eine Harzſubſtanz; die konzentrirte Säure greift es ſchnell an, unter Bildung von Gas und vielen Dämpfen.

Die Salzſäure verbindet ſich mit ihm und bildet ein kryſtalliſirbares Salz. Es löſt die Bernſteinſäure, Benzoeſäure und Cyanwaſſerſtoffſäure auf, ohne ſich jedoch damit zu verbinden. Die Eigenſchaften dieſes Oels, ſo wie eine Analyſe deſſelben von Henry und Pliſſon, haben gelehrt daß daſſelbe keinen Sauerſtoff enthält. Neuere Unterſuchungen von Blanchet haben uns mit ſeiner Natur beſſer bekannt gemacht; es iſt mit dem Zitronenöl iſomeriſch und iſt wie dieſes aus $C^{20} H^{16}$ zuſammengeſetzt und zwar ganz mit derſelben Kondenſation.

3289. Salzſaures Kopaivaöl. Läßt man einen Strom trocknes ſalzſaures Gas in Kopaivaöl gehen, ſo ſetzen ſich Kryſtalle ab und es bleibt ein öliges rauchendes Produkt zurück, das mit Säure geſättigt iſt.

Die Kryſtalle ſind farblos, riechen nach Kampher, ſchmecken aromatiſch bitter und löſen ſich nicht in Waſſer, wohl aber in Alkohol auf. Die Salpeterſäure löſt ſie unverändert auf. Die Schwefelſäure greift ſie nicht an. Bei 54° ſchmelzen ſie und bei 185° kochen ſie.

Dieſe Verbindung, welche wirklich vom ſalzſauren Zitronenöl durch ſeine chemiſchen und phyſikaliſchen Eigenſchaften ſich unterſcheidet, iſt jedoch nach Blanchet in gleichem

Verhältniß zuſammengeſetzt und läßt ſich durch die Formel $C^{20} H^{16} Ch^2 H^2$ ausdrücken.

3290. Kapaivaſäure. Zur Vermeidung der Umſchreibungen, nennen wir ſo das kryſtalliſirbare ſaure Harz, von welchem bereits oben die Rede war.

Um es kryſtalliſirt zu erhalten, löſt Schweitzer neun Theile Kapaivabalſam in zwei Theilen Ammoniak auf und ſtellt das Gemiſch an einen kalten und ruhigen Ort. Wenn die ſich bildenden Kryſtalle nach einiger Zeit herausgenommen, mit Aether gewaſchen und in Alkohol wieder aufgelöſt werden, erhält man durch freiwilliges Verdunſten die reine Kapaivaſäure. Es iſt nicht vollkommen erwieſen, daß dieſes kryſtalliſirbare Produkt und das im Petroleum lösliche Harz identiſch ſind, und dieß Letztere könnte noch mehrere Produkte enthalten.

Roſe hat neuerlich dieſes kryſtalliſirbare Harz unterſucht und gefunden, daß es ſich mit den Baſen verbindet und Subſtanzen liefert, welche alle Eigenſchaften der Salze haben. Es iſt ſonach eine wahre Säue, welche geradeſo wie das Kolophon zuſammengeſetzt iſt, nämlich aus $C^{80} H^{64} O^4$.

Um ſein Atomgewicht zu beſtimmen, hat Roſe das Salz analyſirt, welches es mit Silberoxyd bildet. Man bereitet daſſelbe, indem man eine weingeiſtige Auflöſung von ſalpeterſaurem Silber in eine Auflöſung des Harzes in Alkohol gießt. Giebt man etwas Ammoniak hinzu, ſo fällt eine Verbindung von Harz mit Silberoxyd nieder, welche ſich in einem Ueberſchuß von Ammoniak vollſtändig wieder auflöſt. Der Niederſchlag iſt kryſtalliſirt und behält ſeine kryſtalliniſche Beſchaffenheit bei, ſelbſt nach dem Austrocknen. In Alkohol iſt er wenig löslich.

Nach Roſe's Analyſe enthält die Säure viermal mehr Sauerſtoff als das Oxyd, und das kopalſaure Silberoxyd wird ausgedrückt durch die Formel.

$$C^{80} H^{64} O^4, Ag O.$$

Die Kapaivaſäure liefert mit Bleioxyd und Kalk Verbindungen von ſehr beſtimmter Zuſammenſetzung. Dieſe Salze ſind ganz ähnlich zuſammengeſetzt wie das Silberſalz.

Man hat ſeit langer Zeit die Produkte unterſucht, welche ſich bilden, wenn das in Naphtha lösliche Kapaivaharz mit Mineralbaſen ſich verbindet.

Mit Kali bildet dieſes Harz eine lösliche bittere Verbindung von unangenehmem Geruch, welche leicht durch Säuren zerſetzt wird. Das Natron verhält ſich auf gleiche Weiſe.

Mit dem Ammoniak bildet es eine im Aether und Alkohol lösliche Verbindung, die ſich aber nicht im Waſſer auflöſt. Durch doppelte Wahlverwandtſchaft kann man alle übrigen Verbindungen darſtellen, welche im Waſſer nicht löslich ſind. Das Magneſiaſalz, welches man aus kapaivaſauren Kali und ſchwefelſauren Magneſia erhält, iſt ein Niederſchlag, der ſich kneten läßt und nach dem Trocknen ziemlich kohärent iſt.

Die eſſigſauren Salze der letzten Abtheilungen werden durch eine Weingeiſtlöſung der Kapaivaſäure gefällt. Der Alkohol löſt die meiſten im Waſſer unlöslichen kapaivaſauren Salze. Der Aether löſt beinahe alle dieſe Salze auf.

Aus den Unterſuchungen, welche mit dem Kapaivabalſam angeſtellt worden, geht klar hervor, daß er eines oder mehrere Oele enthält, welche mit dem ätheriſchen Zitronenöl iſomeriſch ſind und die, indem ſie ſich oxydiren, Harze bilden, welche mit dem Kolophon ſelbſt wieder iſomeriſch ſind.

Kapitel XVII.

Terpentinöl und ſeine Verbindungen.

Kind, Trommsdorff Journ. der Pharm. XI, 2, 132. und **Trommsdorff** ebendaſ. XI, 2, 135. — **Cluſel**, **Chomet** und **Boullay**, Ann. de Chim. LI, 270. — **Thenard**, Mém d'Arcueil II, 26. — **Th. v. Sauſſure**, Ann. de Chim. et Ph. XIII, 239. — **Oppermann**, a. a. O. XXXXVII, 225. **Dumas**, Poggend. Ann. XXIX, 125. **Blanchet** und **Sell**, Journ. de Pharm. XX, 224. — **Boiſſenot** u. **Perſoz**, ebendaſ. II, 214.

3291. Das Terpentinöl wird durch Deſtillation mit Waſſer aus einem faſt flüſſigen weichen Harze gewonnen, welches man im Handel unter dem Namen Terpentin kennt und das von verſchiedenen Pinusarten herrührt.

So wie das Terpentinöl im Handel vorkommt, enthält es mehr oder weniger Harz, das durch die Einwirkung der Luft gebildet worden, und um es ganz rein zu haben, muß man es noch einmal mit Waſſer oder wenigſtens bei ſehr niedriger Temperatur deſtilliren.

Im reinen Zuſtand iſt es farblos, klar, leichtflüſſig und beſitzt einen beſondern unangenehmen Geruch. Bei 22° hat es nach **Sauſſure** ein ſpez. Gewicht von 0,86. Bei 156° fängt es an zu kochen.

Das Terpentinöl iſt durch viele Chemiker analyſirt worden: Die Analyſen aber bieten ſehr verſchiedene Reſultate dar, was nur allein vom Waſſer herrührt, welches mit dem Terpentinöl gemengt ſeyn kann. Dieſe Eigenſchaft erklärt zur Genüge, warum einige Chemiker 4 bis 5 Prozente Sauerſtoff in dieſem Oele gefunden haben, während es doch im reinen Zuſtand gar nichts davon erhält.

Um es ganz rein herzuſtellen, muß man das käufliche Terpentinöl mit etwas Aetzkalk ſchütteln, um es von Säure und Waſſer zu befreien. Man ſondert hierauf den Kalk und

deſtillirt vorſichtig. Das erhaltene Produkt wird zum zweiten Mal deſtillirt und dann 24 Stunden lang mit zerſtoßenem Chlorcalcium digerirt, das ſich des Waſſers bemächtigt, welche das Oel noch zurückgehalten haben könnte. Ich habe bis jetzt gefunden, daß das alſo gereinigte Terpentinöl ſtets auf gleiche Weiſe zuſammengeſetzt iſt. Aus Blanchet's und Sell's Verſuchen und aus den Geſammtbeobachtungen, welche man hinſichtlich der Einwirkung der Salzſäure auf dieſes Oel gemacht hat, geht aber nichts deſtoweniger hervor, daß es zwei oder mehrere verſchiedene Oele enthält, welche aber wahrſcheinlich iſomeriſch ſind. Dieſer Gegenſtand muß aufs Neue wieder unterſucht werden, was nach dem jetzigen Stande unſerer Kenntniſſe um ſo leichter iſt. Die Eigenſchaften und die Zuſammenſetzung des Terpentinöls wurden an einem gewöhnlichen rektifizirten Oel näher beſtimmt. Meiner Analyſe zufolge enthält es

40 At. Kohlenſtoff . .	1530,40	88,5
32 At. Waſſerſtoff . .	200,00	11,6
	1730,40	100,0

Die Dichtigkeit ſeines Dampfes habe ich mehrere Male beſtimmt und ſtets 4,765 oder 4,764 gefunden; die Rechnung aber giebt:

10 Vol. Kohlenſtoffdampf . .	4,213
8 Vol. Waſſerſtoff	0,550
	4,763

3292. Salzſaures Terpentinöl. Unter den verſchiedenen Verbindungen, welche das Terpentinöl mit den Säuren zu bilden ſcheint, iſt die ſog. ſalzſaure beſonders merkwürdig und hat die Aufmerkſamkeit vieler Chemiker auf ſich gezogen. Die Verbindung, welche beide Subſtanzen miteinander bilden, wurde künſtlicher Kampher genannt und von Kind zuerſt dargeſtellt.

Um ſie zu erhalten, leitet man trocknes ſalzſaures Gas in Terpentinöl, welches man mit Eis umgiebt. Ohne die Abkühlung erhitzt es ſich und die Salzſäure wird dann nicht vollkommen abſorbirt. Man läßt die Maſſe 24 Stunden lang ruhig ſtehen und erhält dann ein größeres oder geringeres Quantum einer weißen kryſtalliniſchen Subſtanz, welche

ſich aus einer braunen und rauchenden Mutterlauge abſetzt. Die Chemiker, welche das Terpentinöl in künſtlichen Kampher zu verwandeln ſuchten, ſind gar nicht über die Menge einig, welche man daraus erhalten kann; einige behaupten, das Terpentinöl liefert nur ein Viertel ſeines Gewichtes, andere dagegen wollen das Drittel oder die Hälfte erhalten haben. Endlich hat Thenard, der den Verſuch äußerſt ſorgfältig anſtellte, gefunden, daß 100 Th. Terpentinöl ſelbſt bis 110 Th. kryſtalliſirten Kampfer geben; dieſe 100 Th. ätheriſches Oel hatten beinahe ein Drittel ihres Gewichtes Salzſäure abſorbirt und der Kampher hatte durch Auspreſſen ein ſaures, farbloſes, rauchendes Liquidum abgegeben, welches ungefähr ein Fünftel des angewandten Terpentinölgewichtes betrug.

Dieſer Unterſchied in der erzeugten Kamphermenge hängt von einem durch Blanchet und Sell bezeichneten Umſtand ab. Dieſe Chemiker nehmen nämlich an, daß das Terpentinöl zwei iſomeriſche Oele enthält, welche alle beide ſich mit den Säuren verbinden können. Das eine derſelben würde den eigentlichen künſtlichen Kampher und das andere eine liquide Verbindung bilden. Dieſe Letztere iſt noch nicht unterſucht worden, aber ſeine Exiſtenz, die nicht mehr zweifelhaft iſt, erklärt nunmehr genügend die oben angedeuteten Verſchiedenheiten im Verhalten gegen Salzſäure; denn im käuflichen Terpentinöl variirt wahrſcheinlich das Verhältniß dieſer iſomeriſchen Oele.

Der künſtliche Terpentinölkampher beſteht aus

40 At. Kohlenſtoff . .	70,03
34 At. Waſſerſtoff . .	9,72
2 At. Chlor	20,25
	100,00

und dieſe Zuſammenſetzung läßt ſich durch die Formel $C^{40} H^{32}, Ch^{2} H^{2}$ ausdrücken, nämlich durch gleiche Volume Oel und Säure.

Da dieſe Analyſe mit derjenigen nicht übereinſtimmte, welche Oppermann lieferte, ſo wurde ſie mit Kampher vorgenommen, welcher aus wohl gereinigtem Terpentinöl berei-

tet worden und den ich vorher ſelbſt mit aller erdenklichen Sorgfalt rein herzuſtellen bemüht war.

Der künſtliche Kampher oder eigentlich das ſalzſaure Terpentinöl bildet ſchneeweiße, mehr oder minder voluminöſe Kryſtalle, je nach der Sorgfalt, die man auf die Kryſtalliſation verwendete; er riecht eigenthümlich und zwar ähnlich dem gewöhnlichen Kampher. Dieſe Subſtanz ſchmilzt bei einer Wärme, die 100° überſteigt; der Alkohol von 0,806 löſt bei 14° den dritten Theil ſeines Gewichtes auf, und wenn man die Auflöſung bei höherer Temperatur ſättigt, ſo kryſtalliſirt der Ueberſchuß beim Erkalten heraus. Dieſer Körper iſt flüchtig, aber erleidet dabei eine Veränderung, denn verſucht man ihn in einer Retorte zu deſtilliren, ſo iſt das erhaltene Produkt immer ſauer und riecht ſtark nach Salzſäure, woraus man auf partielle Zerſetzung ſchließen darf.

Oppermann zeigte, daß der künſtliche Kampher, der durch Kalk zerſetzt wird, ſich in Chlorcalcium und Waſſer verwandelt, während ſein Kohlenwaſſerſtoff frei wird. Dieſer Verſuch gelang ſehr gut, wenn man im Oelbad ſchnell ein Gemenge von künſtlichem Kampher und zwei bis dreimal ſo viel Aetzkalk deſtillirte. Das erhaltene Produkt wird wieder mit Aetzkalk gemengt und auf dieſelbe Weiſe noch fünf oder ſechsmal deſtillirt. Man erhält endlich drei Viertel des angewandten Kampferggewichts in einem farbloſen Oel, welches geradeſo zuſammengeſetzt iſt wie das Terpentinöl.

Um es von den noch darin befindlichen Spuren von künſtlichem Kampher, die es hartnäckig zurückhält, zu reinigen, kann man es über Baryt oder über eine Legirung von Kalium und Antimon deſtilliren. Indem man die erſten Produkte auffängt, erhält man ein klares Oel, welches dem Terpentinöl ſeiner Elementarzuſammenſetzung der Dichtigkeit ſeines Dampfes und faſt aller übrigen Eigenſchaften nach gleicht, das aber erſtarrt, wenn Salzſäure darauf einwirkt, ohne dabei einen flüſſigen Rückſtand zu geben. Es iſt dieß die Baſis des künſtlichen Kamphers, das nunmehr von jenem andern Oel geſchieden iſt, welches dieſelbe in dem gemeinen Terpentinöl begleitet.

Leitet man Salzſäure in Terpentinöl, ſo erzeugt ſich, abgeſehen von der bereits beſchriebenen Subſtanz, eine rauchende flüſſige Verbindung, welche leichter als das Waſſer iſt und welcher dieſes ſeine Säure nicht entzieht. Dieſe Subſtanz hat einen eigenthümlichen ſehr ſtechenden Geruch. Bei der Deſtillation giebt ſie anfangs das ſalzſaure Gas ab, welches bloß darin aufgelöſt war, dann einige Tropfen eines dicken Oels und endlich ein hellgelbes Oel, welches die Verbindung ſelbſt zu ſeyn ſcheint. In der Retorte bleibt eine pechähnliche Maſſe, welche das Produkt der umgeänderten Subſtanz zu ſeyn ſcheint. Behandelt man die flüſſige Verbindung mit kohlenſaurem Natron, ſo bemächtigt ſich dieſes des Säureüberſchuſſes und die Verbindung wird farblos und leichter. Noch iſt dieſe Subſtanz nicht genau genug unterſucht und ſelbſt nicht analyſirt. Die Analyſe hat ihre Schwierigkeiten, denn dieſes Produkt muß aus einer, bei gewöhnlicher Temperatur flüſſigen Verbindung beſtehen, welche ſtarren künſtlichen Kampher enthält, der ſich nur ſehr ſchwierig wird ganz abſcheiden laſſen.

3293. Terpentinölhydrat. Mit dieſem Namen glauben wir ganz zweckmäßig eine Subſtanz bezeichnen zu dürfen, welche zwar ſchon durch viele Chemiker beobachtet oder unterſucht worden iſt, über die uns aber noch immer genauere Angaben fehlen.

Geoffroy hatte durch Deſtillation des Terpentinöls ein kryſtalliniſches Sublimat erhalten. Tingry hatte beobachtet, daß dieſes Oel durch langes Stehen in Flaſchen, deren Wände mit nadelförmigen Kryſtallen auskleidete. Auch Boiſſenot und Perſoz haben Kryſtalle erhalten, als ſie das Oel einer Kälte von 17° unter 0° ausſetzten. Wahrſcheinlich ſind die Kryſtalle in beiden erſten Fällen identiſch und die Letzteren bilden ein eigenthümliches Produkt, über das uns noch die nähere Kentniß fehlt.

Soviel ſteht jedoch feſt, daß das waſſerhaltige Terpentinöl, wenn es ruhig ſteht, Kryſtalle abſetzt, welche ſich an jedem Punkte des Gefäßes zeigen, wo ſich ein Waſſertröpfchen befindet. Dieſe hat Tingry beobachtet und man findet ſie in faſt allen alten Terpentinölflaſchen. In einem Ballon,

welcher Terpentinöl und Waſſer enthielt, habe ich ihre fortſchreitende Bildung beobachten können und geſehen, wie jeder Waſſertropfen ſich in einigen Tagen in eine Kryſtallgruppe verwandelte.

Gewiß iſt es auch, daß man durch Deſtillation eines alten Terpentinöls ein wäßriges Liquidum erhält, welches mehr oder weniger von dem nämlichen Produkte enthält.

Endlich iſt es nicht unwahrſcheinlich, daß dieſe Subſtanz ſich auch in andern ätheriſchen Oelen bildet, wie z. B. in Baſilikumkrautöl und bei'm Kardamomenöl, wie wir weiter unten ſehen werden.

Dieſe Subſtanz iſt farblos, geſchmack- und geruchlos; ſie kryſtalliſirt in rhomboidalen Prismen von 84° und 96°, welche gewöhnlich ſternförmige Gruppen bilden. Sie iſt ſchwerer als Waſſer. Auf glühende Kohlen geworfen, ſchmilzt ſie und verflüchtigt ſich zum weißen dicken Rauche, der nach Harz riecht. Sie ſchmilzt bei 150° und ſublimirt 155°, allein dieſe beiden Punkte ſcheinen mir nicht genau beſtimmt zu ſeyn. Zur Auflöſung erfordet es 200 Th. kaltes Waſſer, vom heißen aber bedarf es nur 22 Th., kryſtalliſirt aber beim Erkalten wieder aus der letztern Auflöſung. Der Alkohol löſt es auch auf, durch Waſſer aber kann es aus dieſer Löſung gefäll't werden. Der Aether löſt es gleichfalls auf; ferner das kochende Terpentinöl, in welchem es aber beim Erkalten noch aufgelöſt bleibt; das Mohnöl löſt es in der Wärme auf, beim Erkalten deſſelben aber kryſtalliſirt es wieder heraus.

Die konzentrirte Schwefelſäure löſt es auf, färbt ſich dadurch roth und nimmt einen Moſchusgeruch an; das Waſſer fäll't es aus dieſer Auflöſung. Die konzentrirte Salpeterſäure löſt es in der Kälte auf und zerſetzt es in der Wärme; die Eſſigſäure löſt es ſehr leicht, ſelbſt in der Kälte auf. Es ſcheint, daß es mit Hülfe dieſer Säure eigentlich in dem Waſſer aufgelöſt iſt, welches mit dem Terpentinöl überdeſtillirt. Die Salzſäure löſt es in der Wärme auf.

Deſtillirt man es mit ſyrupdicker Phosphorſänre, ſo erhält man Waſſer und ein flüſſiges Oel, welches Rosmorin- oder Kamphergeruch hat. Wahrſcheinlich bemächtigt ſich hier-

bei die Säure des Waſſers und das Terpentinöl wird dann frei.

Alle Eigenſchaften dieſes Körper ſtimmen alſo mit der Analyſe überein, welche mich und Peligot beſtimmte es als ein Hydrat des Terpentinöls zu betrachten. Wir erhielten nämlich, als wir die freiwillig aus dem Terpentinöl, Baſilikenkrautöl und dem Oel von Cardomomum minus ſich abſetzenden Kryſtalle analyſirten, immer daſſelbe Reſultat, und zwar

C^{40}	1530,4	63,6
H^{44}	275,0	11,4
O^{6}	600,0	25,0
	2405,4	100,0

nämlich,

$$C^{40}H^{32} + H^{12}O^{6}$$

Da wir von dieſen drei Subſtanzen nicht genug zur Unterſuchung hatten, ſo wagen wir nicht zu entſcheiden, ob ſie wirklich identiſch ſind, obſchon dieß ſehr wahrſcheinlich iſt. So viel aber läßt ſich wenigſtens mit Zuverläßigkeit behaupten, daß wenn ſie auch nicht identiſch ſeyn ſollten, ſie doch iſomeriſch ſind. Jedenfalls iſt die Formel, um die es ſich handelt, die des ganz gewöhnlichen Terpentinölhydrats.

Eine Subſtanz, welche ſchon durch die einfache Berührung des Waſſers mit dem Terpentinöl gebildet wird, muß ſich bei vielen Gelegenheiten wieder finden. Ohne Zweifel enthalten die Harze in größerer oder geringerer Menge davon, wie ſich bei näherer Unterſuchung deſſelben darthun wird.

Es iſt nun noch die genauere Prüfung des Produktes zu wünſchen, welches ſich aus dem ſtark erkalteten Terpentinöl abſetzt.

3294. Kolophon. Unterwirft man den Terpentin einer gelinden Deſtillation, ſo erhält man ein flüchtiges Oel und einen harzigen Rückſtand, welcher Kolophon heißt. Dieſe Subſtanz beſteht aus $C^{80}H^{64}O^{4}$ oder iſt als oxydirtes Terpentinöl zu betrachten. Indeſſen darf man ſie nicht als ein homogenes Produkt betrachten, denn nach Unverdorben läßt ſich das Kolophon in zwei verſchiedene ſaure Harze ſcheiden.

Um dieß zu bewerkſtelligen, behandelt man das Kolophon mit kaltem Alkohol von 72 Proz. Gehalt und zieht alles aus, was dieſes Löſungsmittel aufnimmt.

Der unlösliche Rückſtand wird mit kochendem Alkohol behandelt, löſt ſich darin gänzlich auf und kryſtalliſirt beim Erkalten wieder heraus. Es iſt die Sylvinſäure.

Die durch Alkohol in der Kälte aufgelöſte Portion liefert, wenn ſie durch eine weingeiſtige Löſung von eſſigſaurem Kupfer gefällt wird, ein Salz, welches pininſaures Kupfer iſt und aus welchem ſich die Pininſäure durch irgend eine andere Säure abſcheiden läßt.

Die Sylvin- und Pininſäure bilden das Kolophon faſt ganz, denn außer beiden findet man nur noch eine Spur eines indifferenten Harzes darin, welches im kaltem Alkohol löslich iſt, das aber vom eſſigſauren Kupfer nicht gefällt wird.

Die Sylvinſäure iſt farblos, kryſtalliſirt in rhomboidalen vierflächig zugeſpitzten Säulen, welche, da zwei Seiten vorherrſchend ausgebildet ſind, mehr Tafeln gleichen. Sie ſchmilzt etwas über 100°. Das Waſſer löſt ſie nicht auf, ſehr leicht aber der Alkohol und Aether. Kochender Alkohol von 72 Proz. Gehalt löſt das Drittel ſeines Gewichtes auf, ſetzt aber beim Erkalten einen großen Theil in kryſtalliniſcher Form wieder ab. Durch Waſſer wird ſie aus der Weingeiſtlöſung gefällt. Die flüchtigen und fetten Oele löſen ſie in allen Verhältniſſen auf.

Die konzentrirte Schwefelſäure löſt ſie ebenfalls auf, das Waſſer aber fäll't ſie wieder aus dieſer Auflöſung; nach Unverdorben hat der Niederſchlag die Eigenſchaften der Pininſäure. Durch Salpeterſäure wird ſie in eine andere harzige Säure verwandelt.

Das ſylvinſaure Kali, Natron und Ammoniak ſind im Waſſer löslich; die übrigen ſylvinſauren Salze löſen ſich nicht darin auf; zuweilen aber löſen ſie ſich im Aether und ſelbſt im Alkohol. Die ſylvinſaure Magneſia namentlich iſt im Alkohol löslich.

Die Sylvinſäure iſt geradeſo zuſammengeſetzt wie das Kolophon. Sie kann als ein Oxyd des Terpentinöls betrachtet werden, deſſen Formel ausgedrückt werden müßte durch

C^{80}	3060,8	79,28
H^{64}	400,0	10,36
O^{4}	400,0	10,36
	3860,8	100,00

Die Auflöſung der Sylvinſäure in Alkohol wird durch flüſſiges Ammoniak nicht getrübt. Dieſes Alkali löſt ſie auch leicht wieder auf, nachdem ſie durch Waſſer aus ihrer weingeiſtigen Auflöſung gefällt worden. Das Kali wirkt auf dieſelbe Weiſe, nur darf man keinen Ueberſchuß davon zuſetzen, wodurch dann ein baſiſch ſylvinſaures Kali niederfällt, welches in einem Ueberſchuſſe der Baſis wenig löslich iſt.

Bringt man in Alkohol aufgelöſte Sylvinſäure mit einer weingeiſtigen Löſung von ſalpeterſaurem Silber zuſammen, ſo wird nichts gefäll't; fügt man aber zur Flüſſigkeit etwas Ammoniak, ſo erhält man einen weißen pulverigen Niederſchlag, der ſowohl in Alkohol als in einem Uebeſchuſſe von Ammoniak löslich iſt. Derſelbe iſt das ſylvinſaure Silber.

Die weingeiſtige Löſung der Sylvinſäure wird gefäll't, wenn man ſie mit einer weingeiſtigen Auflöſung von eſſigſaurem Blei mengt. Das Produkt wird durch wiederholtes Waſchen mit Alkohol gereinigt, in welchem es nicht auflöslich iſt. Dieſes ſylvinſaure Blei iſt ein weißes nicht kryſtalliniſches Pulver, welches wie ein Harz bei gelinder Erhitzung ſchmilzt.

Nach Roſe ſind das ſylvinſaure Silber und Blei ganz auf gleiche Weiſe zuſammengeſetzt; die Säure enthält viermal mehr Sauerſtoff als die Baſis; ihre Formel iſt ſonach:

$$C^{80} H^{64} O^{4} + RO.$$

Die Pininſäure gleicht dem Kolophon ganz. Sie löſt ſich in Alkohol, Aether, in fetten oder flüchtigen Oelen, aber nicht im Waſſer. Ihre Auflöſungen verändern ſich an der Luft und die Säure ſcheint ſich höher zu oxydiren.

Das pininſaure Kali, Natron und Ammoniak löſen ſich im Waſſer auf, laſſen ſich aber leicht daraus durch Zuſatz eines alkaliſchen Salzes wieder abſcheiden.

Die pininſauren Salze der übrigen Baſen ſind im Waſſer unlösich, auch im Alkohol löſen ſie ſich ſehr oft nicht auf, viele aber löſen ſich im Aether.

Nach Roſe iſt die Pininſäure durchaus iſomeriſch mit der Sylvinſäure und läßt ſich wie dieſe durch die Formel $C^{80} H^{64} O^{4}$ ausdrücken.

Es iſt ſehr wahrſcheinlich, daß dieſe beiden Säuren hervorgehen aus der freiwilligen Oxydation der beiden Oele, welche das gemeine Terpentinöl bilden. Uebrigens bedarf es doch noch genauere Unterſuchungen, um dieſes genügend zu beweiſen.

Kapitel XVIII.

Ammoniakſalze und durch Mineralſäuren gebildete Amide.

3295. Die verſchiedenen Verbindungen, die das Ammoniak in Vereinigung mit den Säuren bildet, haben jederzeit das Intereſſe der Chemiker erregt, und dieſes Intereſſe hat ſich in den neuſten Zeiten noch geſteigert, in Folge der unbeſtreitbaren Analogie, die zwiſchen dieſen Zuſammenſetzungen und den ſo eben abgehandelten ätherartigen Stoffen ſtatt findet.

Das Ammoniak ſpielt, wie bekannt, die Rolle einer kräftigen Baſe, die fähig iſt, es mit den alkaliniſchen Baſen aufzunehmen und die in der Ordnung, wie die Baſen, nach ihrer größern oder geringern Verwandtſchaft zu den Säuren, auf einander folgen, ungefähr denſelben Platz, wie die Magneſia, einnimmt. Um eine Quantität einer Baſe zu erſetzen, die ein Atom Sauerſtoff enthält, bedarf es vier Volumina Ammoniak. Der Ausdruck ſeines Aequivalents iſt alſo

2 At. Stickſtoff . .	177,02	82,53
6 At. Waſſerſtoff .	37,50	17,47
1 At. Ammoniak .	214,52	100,00

wobei unter Atom diejenige Menge dieſes Stoffes verſtanden iſt, welche dieſelbe Quantität Säure ſättigt, wie ein Atom Kali.

Alle Waſſerſtoffſäuren verbinden ſich mit dem trocknen Ammoniak und gewöhnlich entſtehen daraus Zuſammenſetzungen, die gleiche Volumina beider Gaſe enthalten. Dieſe Zuſammenſetzungen verflüchtigen ſich alle ohne Zerſetzung und ſind waſſerfrei. Sie ſind alle löslich und man findet leicht in ihren Auflöſungen die feinſten Charaktere der Säure wieder, durch die ſie entſtanden ſind, — was ſie von den eigentlich ſogenannten Aetherarten unterſcheidet.

Die trocknen Sauerſtoffſäuren verbinden ſich nicht mit dem Ammoniak, ohne daß dies eine tiefgreifende Veränderung erfährt und ohne daß ſie ſelbſt eine offenbare Modification erleiden, in Folge deren Zuſammenſetzungen entſtehn, die den Amiden analog ſind. Dieſe Erſcheinungen ſollen, bezüglich auf die Schwefelſäure und ſchweflichte Säure, im Verfolg näher unterſucht werden.

Unter Einfluß des Waſſers verbinden ſich die Sauerſtoffſäuren mit dem Ammoniak, indem ſie Salze bilden, die ſtets mit Hydratwaſſer verbunden ſind — wenigſtens nach den bis jetzt über dieſe Zuſammenſetzungen angeſtellten Verſuchen.

Man kann ſich alſo die eben bezeichneten Verbindungen auf folgende Weiſe vorſtellen:

Salzſaures Ammoniak $= Ch^2\,H^2,\ Az^2\,H^6$

Waſſerfreies ſchwefelſaures $= SO^3,\ Az^2\,H^6$

Waſſerhaltiges ſchwefelſaures $= SO^3,\ Az^2\,H^6,\ H^2\,O$

Das waſſerfreie Sulfat beſitzt Eigenſchaften, zufolge deren man mit Grund eine Formel vorziehn kann, die jener eines mit Hydratwaſſer verbundnen Amids analog iſt, nämlich

$$SO^2,\ Az^2\,H^4,\ H^2\,O$$

Die Ammoniakverbindungen, wie jene der bereits näher unterſuchten Kohlenwaſſerſtoffe, laſſen ſich alſo durch Formeln von einer allgemeinen Form ausdrücken. Vier Volumina dieſer waſſerſtoffigen Baſen erſetzen ſtets ein Atom Kali, wie bereits bemerkt worden iſt.

3296. Es iſt jedoch hier der Ort, eine Theorie wieder aufzunehmen, die bereits Ampère aufgeſtellt hat, bei Gelegenheit der eigenthümlichen, unter dem Namen ammoniakaliſcher Hydrüre des Queckſilbers oder des Kaliums und Queckſilbers beſchriebenen Verbindungen. Dieſe Zuſammenſetzungen, die man mit ſo viel Grund mit den Legirungen verglichen hat, würden nach Ampère eine Art Metall, beſtehend aus 2 Volumina Stickſtoff und 8 Volumina Waſſerſtoff, enthalten. Es hält uns nichts ab, eine ſolche Zuſammenſetzung den Metallen an die Seite zu ſtellen, nachdem man bereits das Cyan dem Chlor und ähnlichen, nichtmetalliſchen Stoffen an die Seite geſetzt hat.

Nehmen wir dieſe Baſe an, ſo erhalten wir folgende Reihe:

$Az^2 H^4$ = dem Chlor entſprechender Stoff, exiſtirend in den Amiden.

$Az^2 H^6$ = Ammoniak.

$Az^2 H^8$ = den Metallen entſprechender Stoff. Ammonium.

$Az^2 H^8 O$ = Ammoniumprotoxyd.

$Az^2 H^8 Ch^2$, = ſalzſaures Ammoniak oder vielmehr Chlorammonium.

$Az^2 H^8 O, SO^3$ = ſchwefelſaures Ammoniak oder vielmehr ſchwefelſaures Ammoniumprotoxyd,

ſo wie entſprechende Formeln für die übrigen bekannten Ammoniakſalze. Z. B. die Verbindung der waſſerfreien Schwefelſäure mit dem Ammoniak würde ſich nothwendigerweiſe als ein Amid darſtellen.

Die hauptſächlichſten Vortheile, welche dieſe Theorie darbietet, ſind, ſo weit ich ſie zu würdigen vermag, folgende:

Sie erklärt die Bildung der ſo merkwürdigen Amalgame, wodurch ſie zuerſt veranlaßt wurde.

Nach ihr verſchwinden die Hydrochlorate, Hydriodate und andere ertſprechende Salze des Ammoniaks, deren Exiſtenz die Theorie der Chlorüre, Jodüre ꝛc. ſtört.

Sie verleiht den Ausdrücken der Doppelchlorüre, Doppeliodüre und andrer entſprechender Zuſammenſetzungen, die Ammoniakverbindungen enthalten, eine vollkommene Einfachheit, während nach der andern Theorie dieſe Formelm complicirt und von ungewohnter Form ſind.

Sie erklärt ſehr wohl, wie das Ammoniak die Rolle einer Baſe ſpielt, nachdem nämlich nicht mehr dieſes es iſt, was als Baſe auftritt, ſondern ein Oxyd, gebildet durch Vereinigung des Ammoniaks mit dem Waſſer. Dieſes Oxyd kann daher ganz und gar mit dem Kali oder Natron verglichen werden.

Sie erklärt den Iſomorphismus der Ammoniakſalze mit den entſprechenden Verbindungen des Kaliums und Natriums beſſer; denn das Ammonium entſpricht z. B. ganz dem Kalium nnd das Ammoniumoxyd dem Kali.

Hier nun auch ihre Unbequemlichkeiten:

Sie beruht auf der Exiſtenz einer Verbindung Az^2, H^8, die noch nicht für ſich dargeſtellt worden.

Ferner auf der Exiſtenz eines Ammmoniumoxydes $Az^2 H^8 O$, das uns gänzlich unbekannt iſt; wiewohl das Ammoniak und das Waſſer es bilden können und man dieſe beiden Stoffe unter den ihrer Vereinigung möglichſt günſtigen Umſtänden einander genähert hat.

Sie führt zur Annahme der Exiſtenz einer großen Anzahl unbekannter Verbindungen, welche alle bekannten Waſſerſtoff-Verbindungen, in jenen Erzeugniſſen, welche dieſe durch ihre Vereinigungen mit den Säuren gewähren, erſetzen müſſen.

Sie nöthigt alſo, eine große Anzahl hypothetiſcher Kohlenwaſſerſtoffe anzunehmen, welche die Rolle von Metallen ſpielen würden, — eine zwar mögliche, doch ohne Beweis ſchwerlich anzunehmende Sache.

So ſind denn, wie dies bereits angedeutet worden, die Theorie der Aetherarten und jene der Ammoniakverbindungen ſo eng mit einander verknüpft, daß wahrſcheinlich durch das Loos der einen für die anderen entſchieden werden wird. Diejenigen, welche dem Schwefeläther die Rolle einer Baſe zutheilen, werden das Ammoniumoxyd zulaſſen; diejenigen, welche das Ammoniak als eine Baſe betrachten, müſſen den Kohlenwaſſerſtoff und ſeine Analoga dieſelbe Rolle ſpielen laſſen. Indem wir gezeigt haben, daß beide Theorien zuläſſig ſind, haben wir eine richtige Vorſtellung von dem Stande der Sache gegeben; indem wir den letztern Geſichtspunkt vorziehen, ſind wir der allgemeinen Meinung gefolgt.

Die Chemiker, die ihre Aufmerkſamkeit auf die Philoſophie der Wiſſenſchaft gerichtet haben, ſind ſämmtlich von den Schwierigkeiten überraſcht worden, welche die Geſchichte des Ammoniaks erregte; und ſeit langer Zeit haben ſie geſucht, irgend ein metalliſches Radical zu entdecken, um dieſen Stoff der großen Familie der Oxyde anreihen zu können. Seit den erfolgloſen, von Davy und Berzelius vor zwanzig Jahren gemachten Verſuchen iſt man zu der erſten Idee

zurückgekehr, wonach das Ammoniak an und für ſich die Rolle einer Baſe ſpielt. Dieſe beinahe vergeſſene Erörterung ward nun vermöge ihres Zuſammenhangs mit der Theorie der Aetherarten wieder angeregt.

Es iſt unmöglich das Umfaſſende und Erhabne eines Geſichtspunktes zu verkennen, von dem aus alle dieſe ſo verſchiedenen Verbindungen auf die bekannten Geſetze, die in jenen der Metalloxyde herrſchen, zurückgeführt erſcheinen würden. Man wird ſich alſo nicht wundern, wenn ich, bei mancher Gelegenheit, ungeachtet der Gründe, die mich bewogen haben, der entgegengeſetzten Anſicht zu huldigen, mich der eben bezeichneten zugeneigt habe.

Von einer andern Seite betrachtet, verhält es ſich immerhin auch nicht wie mit einer einzeln ſtehenden Thatſache, wenn man dem Ammoniak die Rolle einer alkaliniſchen Baſe zutheilt. Man ſieht hierin nur eine Folge eines Princips, das nicht weniger umfaſſend und der Aufmerkſamkeit werth iſt, als das vorher erwähnte. In der That iſt es nicht naturgemäß, anzunehmen, daß der Waſſerſtoff in Vereinigung mit den einfachen Stoffen bald Säuren, bald Baſen bilden könne, je nachdem ſeine Eigenthümlichkeiten dem antagoniſtiſchen Element gegenüber vorherrſchen oder unterliegen?

Wenn die Theorie des Ammoniums allgemein angenommen worden wäre, würden der Schwefeläther und ſeine Analoga die Rolle einer Baſe zugetheilt erhalten haben. In dem ganzen Vereine der bekannten Erſcheinungen ſind es nur jene, welche ſich auf die Theorie der Subſtitutionen beziehen, die nur aus einer bloßen Hypotheſe — jener, welche in dieſem Werk angenommen worden, — zu erklären ſind. So iſt, wenn ich nicht irre, der Stand der Sache, indem ich dieſe Zeilen ſchreibe. Wie in allen Uebergangsperioden in den Wiſſenſchaften haben die zahlreichen Thatſachen, die ſeit einigen Jahren unterſucht worden ſind, indem ſie den Kreis der Unterſuchung erweiterten, ſtatt die Frage, welche die erſten Schwierigkeiten veranlaßte, aufzuhellen, im Gegentheil unſre Zweifel vermehrt.

Dieſe Hypotheſen bei Seite laſſend, werden wir uns hier an die reine und einfache Darſtellung der Thatſachen

halten, bis die Erfahrung entſchieden haben wird. Wir werden alſo das Ammoniak als eine Baſe an und für ſich betrachten.

3297. Die allgemeinen Charactere der Ammoniakſalze verdienen einige Aufmerkſamkeit, inſofern ſie jenen der Kali- oder Natronſalze ſehr analog ſind; wiewohl ihre Zuſammenſetzung ſie gerade jenen Aetherarten ſehr nahe bringt, welche ſich von ihnen durch ihre Eigenſchaften in hohem Grade unterſcheiden.

Die Ammoniakſalze ſind ſämmtlich löslich, farblos und von ſtechendem Geſchmack. Sie ſind alle feſt, ausgenommen das baſiſche Fluoborat. Sie ſind neutral, baſiſch oder ſauer, je nach den Verhältniſſen der Säure zur Baſe. Die baſiſchen Salze haben gewöhnlich einen ammoniakaliſchen Geruch.

Viele von ihnen und namentlich jene, welche gasförmige Säuren enthalten, verflüchtigen ſich ohne Veränderung. Diejenigen, welche beſtändige Sauerſtoffſäuren enthalten, zerſetzen ſich durch die Wärme, indem ſie verſchiedene Produkte geben, unter denen die Amide zu ſuchen wären.

Das Chlor zerſetzt jederzeit ihre Baſe, indem es Stickſtoffchlorür bildet oder den Stickſtoff frei werden läßt.

Das Kaliumamalgam bildet mit allen dieſen Salzen das bereits unterſuchte ammoniakaliſche Hydrür.

Die Baſen der erſten Abtheilung ſcheiden daraus in der Kälte das Ammoniak ab. Theilweiſe bewirkt eben dies die Magneſia, und ſo verhält es ſich auch mit den Oxyden von Zink, Kupfer, Nickel, Kobalt und überhaupt mit den Oxyden, die mit dem Ammoniak Doppelſalze bilden.

In den Ammoniakſalzen findet ſich die Säure mit allen ihren Characteren wieder. So fällt das Hydrochlorat die Silberſalze und beſitzt alle Eigenſchaften der aufgelöſten Chlorüre; das Sulfat fällt die Barytſalze und gleicht völlig den löslichen metalliſchen Sulfaten u. ſ. w.

Man kann alſo gewiſſermaſſen feſtſetzen, daß in dieſer Klaſſe von Salzen Baſe und Säure leicht und ſchnell jenen Geſetzen folgen, nach welchen die Reactionen der Säuren, der Baſen oder der Salze auf die Salze geſchehen, d. h. den ſo fruchtbaren Geſetzen, die Berthollet aufgeſtellt hat.

Die zuſammengeſetzten Aetherarten im Gegentheil widerſtreben dieſen Reactionen, als ob eine zu innige Verwandtſchaft ihre Beſtandtheile zurückhielte und noch die Wirkung der Zeit mit jener der gewöhnlichen Reactionsmomente zuſammentreffen müßte, um ihre Trennung herbeizuführen.

Wir werden nun die vorzüglichſten Charactere der bedeutendſten Arten dieſer Familie von Salzen erörtern.

3298. **Salzſaures Ammoniak.** (Salmiak, **Sal ammoniacus, Murias ammoniae.**)

Dieſes Salz iſt lange Zeit ausſchließlich angewandt worden, um faſt alle Ammoniakverbindungen zu erhalten. Es dient außerdem zu verſchiedenem techniſchem Gebrauche, was ihm eine ſehr große Wichtigkeit verſchafft hat. Ehedem bezog man es nur aus Aegypten. Gegenwärtig kann ſeine Bereitung überall geſchehen und geſchieht auch in jedem Lande.

In Aegypten, wo die gewöhnlichen Brennſtoffe ſelten ſind, verwendet man an deren Stelle Kameelmiſt. Indem dieſer Miſt verbrannt wird, liefert er einen Ruß, der ſich an die Wände der Kamine anlegt und den man ſammelt, um ſodann daraus durch Sublimation den Salmiak zu gewinnen.

Man bereitet heutzutage das ſalzſaure Ammoniak in Europa mittels Deſtillation thieriſcher Stoffe, die alle während ihrer Zerſetzung durch die Wärme eine große Menge kohlenſaures oder eſſigſaures Ammoniak liefern. Die nähere Auseinanderſetzung der Proceſſe, die man zur Gewinnung dieſes Salzes im Großen anwendet, findet ſich im letzten Bande dieſes Werkes. Hier werde ich nur eine kurze Beſchreibung geben.

Um das ſalzſaure Ammoniak zu bereiten, deſtillirt man Knochen oder andere thieriſche Ueberreſte aus metallenen Retorten. Man erhält in den Vorlagen eine braune Flüſſigkeit, die viel kohlenſaures Ammoniak und empyreumatiſches Oel enthält. Dieſe Flüſſigkeit filtrirt man durch eine Schichte Gypspulver. Hiedurch erfolgt eine doppelte Zerſetzung. Das kohlenſaure Ammoniak verwandelt ſich in ſchwefelſaures Ammoniak und der ſchwefelſaure Kalk in unlöslichen kohlenſauren Kalk. Dieſe Zerſetzung macht ſich ſehr gut, ungeachtet der geringen Löslichkeit des ſchwefelſauren Kalkes, und man

begreift, daß ſie wirklich mit Vortheil benützt wird in allen Ländern, wo man Gyps in Ueberfluß antrifft. In den Ländern, wo man keinen Gyps findet, wendet man Eiſenvitriol an. In beiden Fällen erhält man nach der Filtration aufgelöſtes ſchwefelſaures Ammoniak. Man engt die Flüſſigkeit ein und fügt Seeſalz hinzu. Indem man die Abdampfung fortſetzt, zerſetzen ſich das Seeſalz und das ſchwefelſaure Ammoniak gegenſeitig, und durch die Concentration der Flüſſigkeiten erhält man ſchwefelſaures Natron, das ſich in Folge ſeiner geringern Löslichkeit niederſchlägt. In der Mutterlauge bleibt aufgelöſtes ſalzſaures Ammoniak zurück. Man dampft jene ab, um dieſes zum Kryſtalliſiren zu bringen, reinigt es durch Umkryſtalliſiren und ſublimirt es.

Man gewinnt auch Salmiak aus den Flüſſigkeiten, die ſich bei der Deſtillation der Steinkohlen zur Erzeugung des Beleuchtungsgaſes bilden. Dieſe Flüſſigkeiten enthalten kohlenſaures Ammoniak, welches man mittels Salzſäure direkte zerſetzt. Auf dieſe Weiſe erhält man ſogleich ſalzſaures Ammoniak.

Man kann dieſes Salz auch aus gefaultem Harn bereiten, der viel aus der Zerſetzung des Harnſtoffes hervorgehendes kohlenſaures Ammoniak enthält.

Endlich findet ſich der Salmiak in der Natur, theils in den Umgebungen der Vulcane, theils in den Spalten mancher im Verbrennen begriffener Steinkohlen-Lager.

Im Handel kommt er gewöhnlich vor in Form halbkugeliger durch die Sublimation erhaltener Kuchen. Dieſe Kuchen ſind dicht, ſchwer, von faſrigem Bruch und halbdurchſichtig. Ihre Weiße iſt verſchieden, je nach ihrem Preiße.

Er beſitzt eine gewiſſe Biegſamkeit, zufolge deren er dem Stößel widerſteht, wenn man ihn pulveriſiren will.

Die primitive Form dieſes Salzes iſt das Octaeder. Man erhält es im Allgemeinen, wenn es auf naſſem Wege zum Kryſtalliſiren kommt, in Anhäufungen, die das Anſehen von Farnkrautlaub oder eines Federbartes haben. Durch Sublimation kann es ſich zu abgeſonderten cubiſchen Kryſtallen verdichten. Wenn es im gefaulten Harne kryſtalliſirt, erhält man es in Würfeln. Aus reinem Waſſer ſchießt es ſtets in

der Geſtalt des Octaeders an, wenn ſonſt die Reinheit der Kryſtalle deren Geſtalt-Beſtimmung zuläßt.

Der Geſchmack des Salmiaks iſt ſcharf und ſtechend. Sein ſpecifiſches Gewicht iſt 1,45. Er löſt ſich in 2,72 Theilen kalten und in ſeinem eigenen Gewichte ſiedenden Waſſers auf. An feuchter Luft zerfließt er. In Alkohol iſt er löslich. Er verflüchtigt ſich ohne Zerſetzung, und hat die Eigenthümlichkeit, überzudeſtilliren, ohne ſichtliche Schmelzung zu erleiden.

Seine Beſtandtheile ſind

4 Vol. Salzſäure . .	455,14	67,67
4 Vol. Ammoniak . .	214,52	32,03
	669,66	100,00

wovon man ſich leicht überzeugt, wenn man gleiche Volumina beider Gaſe unter Queckſilber miſcht. Sie verſchwinden vollſtändig und aus der Verbindung geht Salmiak hervor, der ſich an die Wände des Gefäßes hängt, worin man die Miſchung vorgenommen hat.

Der Salmiak wird angewendet, um gewiſſe Metalle zu reinigen und beſonders das Kupfer, wenn man dieſes Metall verzinnen will. Man bedient ſich ſeiner zur Darſtellung verſchiedener reiner Ammoniakſalze.

Man macht davon Gebrauch, um das Platin aus ſeiner Auflöſung in Königswaſſer zu fällen. Indem man ihn mit ungelöſchtem Kalk deſtillirt, erhält man Ammoniak. Er bildet einen Beſtandtheil eines vorzüglichen Kittes, der in den Künſten für Keſſel oder Röhren von Eiſen oft angewendet wird.

3299. Hydrobromſaures Ammoniak. Die gasförmige Hydrobromſäure verbindet ſich, zu gleichen Raumtheilen, mit dem Ammoniakgas. Es geht daraus eine ſalzige Verbindung hervor, welche man auch erhalten kann, wenn man die Bromwaſſerſtoffſäure mit dem flüſſigen Ammoniak vereint. Man erhält ſie außerdem, wenn man das gasförmige oder in Waſſer aufgelöſte Ammoniak durch Brom zerſetzt.

Das hydrobromſaure Ammoniak iſt feſt, weiß. Wird es in feuchtem Zuſtande der Luft ausgeſetzt, ſo verändert ſich ſeine Farbe etwas ins Gelbliche, und es wird alkaliniſch.

Es kryſtalliſirt in Geſtalt langer Prismen. Bei der Sublimation erleidet es keine Veränderung.

Dieſes Salz enthält

4 Vol. Bromwaſſerſtoffſäure . .	990,80	82,27
4 Vol. Ammoniak	214,52	17,73
	1205,32	100,00

3300. Hydriodſaures Ammoniak. Dieſes Salz geht hervor aus der Verbindung gleicher Volumina von Ammoniakgas und Jodwaſſerſtoffſäure. Der einfachſte Weg es zu erhalten iſt der, daß man flüſſige Jodwaſſerſtoffſäure und Aetzammoniak in Berührung bringt und die neutrale Auflöſung abdampft. Dieſes Salz kryſtalliſirt in Würfeln und zieht, wenn es trocken iſt, die Feuchtigkeit der Luft an.

Läßt man eine concentrirte Auflöſung dieſes Salzes an der Luft ſtehen, ſo färbt ſie ſich dunkelbraun und es bildet ſich in der Flüſſigkeit freies Ammoniak. Das hydriodſaure Ammoniak löſt übrigens, wie das Kaliumjodür, eine ſehr große Menge Jod auf.

Dieſes Salz enthält

4 Vol. Hydriodſäure .	1591,99	88,13
4 Vol. Ammoniak . .	214,52	11,87
	1806,51	100,00

3301. Hydrofluorſaures Ammoniak. Das neutrale Salz wird erzeugt, wenn man ein Gemenge, beſtehend aus einem Theil Salmiak und $2\frac{1}{4}$ Fluornatrium, beide in feingepulvertem Zuſtande, der Deſtillation unterwirft. Es bildet ſich Chlornatrium und hydrofluorſaures Ammoniak, welches flüchtiger iſt als das ſalzſaure. Berzelius wendet zu dieſer Operation einen Platintiegel an, der mit einem concaven Deckel verſchloſſen wird, deſſen Höhlung mit Waſſer gefüllt iſt: dieſes muß, wie es im Verlauf der Operation verdunſtet, immer wieder erſetzt werden.

Man giebt ſehr gelindes Feuer und kann auf dieſe Weiſe das Salz frei von ſalzſaurem Ammoniak erhalten.

Das neutrale Hydrofluat erhält ſich, wenn es trocken iſt, gut an der Luft; wiewohl im Waſſer ſehr löslich, zerfließt es doch nicht. Bei einer wenig erhöhten Temperatur geräth es ins Schmelzen, läßt Ammoniak entweichen und ver-

flüchtigt ſich in Geſtalt weißer, ſehr dichter Dämpfe, die ſauer reagiren. Es greift das Glas ſehr bedeutend an.

Das neutrale trockne hydrofluorſaure Ammoniak abſorbirt eine gewiſſe Menge Ammoniakgas, das frei wird, wenn man das neue Produkt erwärmt.

Das ſaure Salz bereitet man, indem man wäſſeriges Ammoniak in Fluorwaſſerſtoffſäure gießt, bis die Flüſſigkeit neutral iſt, und die Auflöſung bei mäßiger Hitze in einem Gefäße von Platin oder Silber abdampft; ein Theil Ammoniak ſcheidet ſich aus und es entſteht ein ſaures Salz, das bei einem gewiſſen Grade von Concentration zu einer körnigen, kryſtalliniſchen Maſſe geſteht. Dieſe iſt in trockner Luft luftbeſtändig, zerfließt jedoch ſchnell in der nicht trocknen bei gewöhnlicher Temperatur.

3302. Hydrothionſaures Ammoniak. Das hydrothionſaure Ammoniak wird auf trocknem Wege erhalten, indem man bei niedriger Temperatur Ammoniakgas und Schwefelwaſſerſtoffſäure, beide im getrockneten Zuſtande, in Berührung bringt. Um dieſe Operation vorzunehmen, ſenkt man auf den Boden einer mit Eis umgebenen, *weithalſigen* Flaſche zwei Röhren, wovon die eine mittelſt cauſtiſchen Kali's getrocknetes Ammoniakgas, um die andre gleichfalls trocknes Hydrothionſäuregas hindurch gehen läßt. Dieſe beiden Röhren gehen durch den Stöpſel der Flaſche. Eine dritte Röhre gewährt den Gasarten, die bei der Verbindung entweichen, einen Ausgang; ſie taucht in Queckſilber, um den Zugang der Luft abzuhalten. Wenn man ſehr ſchönes, hydrothionſaures Ammoniak erhalten will, muß man zuvor den Apparat mit Waſſerſtoffgas anfüllen. Sobald die Gaſe in Berührung kommen, verbinden ſie ſich, und es entſtehen durchſichtige, gewöhnlich weiße, bisweilen ein wenig gelbliche Kryſtalle. Dieſe Kryſtalle legen ſich an den Wänden der Flaſche an. Wenn man ihre Bildung als beendigt betrachtet, nimmt man den Apparat auseinander und ſchließt die Flaſche ſchleunig mit einem eingeſchliffenen Stöpſel. Man muß Sorge tragen, zugleich die Berührung mit der Luft und mit Feuchtigkeit zu vermeiden; denn das Salz iſt ſehr gierig nach Waſſer und wird durch den Sauerſtoff der Luft ſchnell zerſetzt.

Dieſe Kryſtalle ſind ſehr flüchtig; in der Flaſche ſelbſt verändern ſie oft ihre Stelle und begeben ſich nach dieſem oder jenem Orte, je nachdem ein mehr oder weniger warmer Luftſtrom das Glas berührt.

Wenn man ſich eine Auflöſung von hydrothionſaurem Ammoniak verſchaffen will, begnügt man ſich, Hydrothionſäure durch eine concentrirte Auflöſung von cauſtiſchem Ammmoniak ſtreichen zu laſſen. Man erhält auf dieſe Weiſe eine farbloſe Flüſſigkeit, die einen ſehr ſtarken Geruch nach Schwefelwaſſerſtoff von ſich giebt und in den Laboratorien häufig als Reagens angewendet wird. Der Luft ausgeſetzt, abſorbirt ſie Sauerſtoff, wird alkaliniſch und nimmt eine mehr oder weniger dunkelgelbe Farbe an, indem durch das Freiwerden eines Theiles Schwefel ſich eine dem Polyſulfür des Kaliums analoge Verbindung bildet.

Das hydrothionſaure Ammoniak beſteht aus zwei Volumina Schwefelwaſſerſtoffſäure und vier Volumina Ammoniak.

3303. Boyle's rauchender Liquor oder geſchwefeltes hydrothionſaures Ammoniak. Dieſer Stoff, den man betrachten kann als geſchwefeltes Ammoniakhydroſulfat, aufgelöſt in Ammoniak, wird bereitet, indem man ein Gemenge von einem Theil Kalk, einem Theil Salmiak und einem halben Theil Schwefel der Deſtillation unterwirft. Man gebraucht hiezu eine ſteinporcellanene oder gläſerne Retorte, an die man eine Verlängerung anpaßt, welche mit einer kleinen, wohl ausgetrockneten, tubulirten Vorlage in Verbindung ſteht, deren Röhre ſich in ein in den Schornſtein gehendes, ſehr langes Rohr fortſetzt, durch welches die Gaſe entweichen können. Man erhitzt die Retorte beinahe bis zum Glühen. Bald bildet ſich eine gelbliche, ſehr flüchtige Flüſſigkeit, die in die Vorlage übergeht, welche man mit Sorgfalt abkühlt und in der ſie ſich verdichtet. Man bezeichnet ſie mit dem Namen: Boyle's rauchender Liquor.

Sie verbreitet in der That an der Luft Dämpfe. In einer mit Sauerſtoffgas gefüllten Glocke verhält ſie ſich wie an der Luft; aber in einer mit Waſſerſtoffgas oder Stickluft gefüllten Glocke raucht ſie kaum oder gar nicht. Sie iſt ſehr

flüchtig und verbreitet einen unerträglichen Geruch nach faulen Eiern.

Wenn man ihr ungefähr das gleiche Gewicht Schwefelblumen zufügt und das Gemeng umrührt, ſo löſt ſich der Schwefel größtentheils auf; die Flüſſigkeit wird braun, dichter und verliert viel von ihrer Flüchtigkeit. Sie bildet ſodann ein Ammoniakhydroſulfat mit Schwefel im Maximum verbunden.

Die Bildung des Boyle'ſchen Liquors iſt durch Gay-Luſſac unterſucht worden. Er hat nachgewieſen, daß während des Verlaufs der Operation ſich kein Stickſtoff entwickelt, ſondern nur reines Ammoniak und hydrothionſaures Ammoniak. Das Reſiduum beſteht in Chlorcalcium und Schwefelcalcium und in ſchwefelſaurem Kalk, ohne eine Spur von Sulfit oder Hypoſulfit, was nicht überraſchen kann, da die zur Erzeugung des rauchenden Liquors nöthige Temperatur hinreichend iſt, um dieſe letztern Salze in Sulfat und Sulfür zu verwandeln.

Der Waſſerſtoff der Hydrothionſäure, die in die Zuſammenſetzung des Liquors eingeht, kann alſo nur aus der Salzſäure des Salmiaks oder aus dem Waſſer, das er bildet, indem er in Chlorcalcium übergeht, herſtammen. Man begreift in der That, daß das anfangs durch die Verbindung dieſer letztern Säure mit dem Kalk bei niedriger Temperatur gebildete Waſſer in der Folge auf das Gemenge von Schwefel und Kalk reagiren und ſchwefelſauren Kalk und Schwefelwaſſerſtoffſäure hervorbringen kann. Man kann wirklich das ſalzſaure Ammoniak durch jedes andere Ammoniakſalz erſetzen, wofern dieß mit Hydratwaſſer verbunden iſt oder, wenn dieß nicht der Fall, wofern man außerdem noch Waſſer einwirken läßt. Immer erhält man eine mit Boyle's rauchendem Liquor identiſche Flüſſigkeit.

Bei dem noch zweifelhaften Stande der Sachen in Betreff der Theorie der Ammoniakſalze muß man kein Mittel vernachläſſigen, dieſelbe aufzuklären. Es würde daher ſehr intereſſant ſeyn, eine Analyſe des Boyle'ſchen Liquors zu verſuchen, denn wir kennen die genaue Beſchaffenheit dieſes Produktes nicht.

Dieſer Liquor hat eine gewiſſe Celebrität erlangt, als ſympathetiſche Tinte. Schreibt man mit einer Auflöſung von eſſigſaurem Blei, ſo giebt es farbloſe Schriftzüge, die in einigen Augenblicken ſchwarz werden, wenn man ſie in ein Gefäß bringt, worein man einige Tropfen Boyle'ſchen Liquor gethan hat. Dieſer letztere verbreitet ſich als Dunſt in dem Gefäße und reagirt auf das Bleiſalz vermöge des Schwefelwaſſerſtoffs, welchen er enthält.

3304. Chlorſaures Ammoniak. Man kann verſchiedene Wege einſchlagen, es zu erhalten. Der beſte iſt jener, feingepulvertes chlorſaures Kali mit einer Auflöſung von kieſelflußſaurem Ammoniak zu mengen. Man fügt das Chlorat in kleinen Portionen hinzu, bis ſich kein kieſelflußſaures Kali mehr bildet. Man kann noch die trocknen Salze wägen und in den zu ihrer gegenſeitigen Zerſetzung nothwendigen Verhältniſſen vermengen, dann Waſſer hinzufügen und die Auflöſung bei gelinder Wärme abdampfen.

Man erhält auch das chlorſaure Ammoniak, indem man Chlorſäure mit einer Auflöſung von kohlenſaurem Ammoniak ſättigt. Man muß die Flüſſigkeit ſehr langſam abdampfen, damit ſich kein Ammoniak verflüchtigt.

Dieſes Salz kryſtalliſirt in dünnen Nadeln, die im Waſſer und im Alkohol ſehr leicht löslich ſind. Sein Geſchmack iſt äußerſt ſtechend. Bei einer 100° kaum überſteigenden Temperatur ſublimirt es ſich. Auf einem warmen Körper verpufft es wie das ſalpeterſaure Ammoniak, aber mit rother Farbe und wie es ſcheint bei weniger hoher Temperatur. Die Zerſetzung dieſes Salzes geht dahin aus, Waſſer, Chlor und Stickſtoff-Deutoxyd hervorzubringen. Der Einwirkung des Feuers in einer Retorte nach und nach ausgeſetzt, zerſetzt es ſich zu einer gewiſſen Zeit plötzlich und giebt einen röthlichen Dampf, der Vauquelin nicht in ſalpetrichter Säure beſteht; dieſer Dampf, in Waſſer durch Umrühren aufgelöſt, gab ihm einen Rückſtand von Stickgas, gemengt mit einer kleinen Quantität Sauerſtoffgas oder Stickſtoff-Protooxyd. Es iſt offenbar, daß die Unterſuchung dieſer Zerſetzung nothwendigerweiſe von Neuem angeſtellt werden muß.

Dieſes Salz enthält

1 At. Chlorſäure .	942,65	73,47
1 At. Ammoniak .	214,52	17,68
2 At. Waſſer . . .	112,50	8,85
	1269,67	100,00

Jodſaures Ammoniak. Man erhält dieſes Salz, indem man die Jodſäure oder, was auf eins hinauskommt, die Auflöſung von Jod-Perchlorür mit Ammoniak ſättigt. Es erſcheint in Geſtalt kleiner, körniger Kryſtalle, die mit einem pfeifenden Geräuſch unter Verbreitung eines ſchwachen, violetten Lichtes und von Joddämpfen detoniren, wenn man ſie auf glühende Kohlen oder einen warmen Körper wirft. Wenn man es in einer Glasröhre erhitzt, explodirt es.

Bromſaures Ammoniak. Dieſes Salz iſt nicht näher erforſcht.

3305. Schwefelſaures Ammoniak. Das neutrale Sulfat wird im Großen bei der Fabrication des Salmiaks bereiten. Man erhält es, entweder durch Sättigung der ammoniakaliſchen Flüſſigkeit, die man bei der *Deſtillation* thieriſcher Stoffe gewinnt, mit Schwefelſäure, oder indem man dieſe nämliche Flüſſigkeit durch Schichten von ſchwefelſaurem Kalk filtrirt. In dem einen wie im andern Falle erhält man mit ſchwefelſaurem Ammoniak geſchwängertes Waſſer. Man concentrirt dieſe Flüſſigkeit und bringt ſie zum Kryſtalliſiren, wodurch man rohes, ſchwefelſaures Ammoniak bekommt, das mit einer gewiſſen Menge bei der Deſtillation erzeugten, empyreumatiſchen Oeles verunreinigt iſt. Man trocknet dieſes Salz ſtark aus, um einen Theil des empyreumatiſchen Oeles zu verflüchtigen und den andern Theil durch Carboniſation weniger löslich zu machen.

Wenn die Hitze gehörig geleitet wird, ſo verändert ſich das ſchwefelſaure Salz nicht und es bleibt nicht die geringſte Quantität löslichen, öligen Stoffes zurück; ſo daß, wenn man dieſes ausgedörrte Sulfat auflöſt und die Flüſſigkeit filtrirt, die Auflöſung farblos erſcheint und nach hinreichender Concentration reines, ſchwefelſaures Ammoniak liefert. Dieſes Salz enthält

1 At. Schwefelſäure	. . .	501,16	60,52
1 At. Ammoniak	. . .	214,52	25,90
2 At. Waſſer	. . . .	112,50	13,58
		828,18	100,00

Das ſchwefelſaure Ammoniak kryſtalliſirt in Geſtalt ſechsſeitiger, mit ſechsſeitigen Pyramiden zugeſpitzter Prismen. Es löſt ſich in zwei Theilen kalten Waſſers und einem Theile ſiedenden Waſſers. Es beſitzt einen bittern, ſehr ſtechenden Geſchmack. An der Luft bleibt es bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, aber wenn es warmer Luft ausgeſetzt wird, ſo verwittert es. Unter dem Einfluſſe einer höheren Temperatur verliert es einen Theil ſeines Ammoniaks und geht in ſaures Sulfat über. Heizt man noch mehr, ſo entwickelt ſich Stickgas, Waſſer, und es bildet ſich Sulfit, das verdampft und ſich in Geſtalt eines weißen Rauches verdichtet. Wahrſcheinlich bildet ſich bei dieſer Zerſetzung ein Stoff, analog jenem, der weiter unten unter dem Namen Sulfamid beſchrieben werden wird.

Das ſchwefelſaure Ammoniak wird bisweilen gebraucht, um den Salmiak bei der Bereitung des flüſſigen Ammoniaks und des unterkohlenſauren Ammoniaks zu erſetzen.

Es verbindet ſich mit der ſchwefelſauren Alaunerde und ſtellt ſodann eine der im Handel vorkommenden Alaunarten dar.

Doppeltſchwefelſaures Ammoniak. Dieſes Salz iſt zerfließlich und löſt ſich in ſeinem eigenen Gewichte Waſſer. Es beſitzt einen ſcharfen und ſauren Geſchmack. Wenn man es in Waſſer auflöſt und ſeine Auflöſung mit Kali oder Natron neutraliſirt, ſo erhält man Doppelſalze, die kryſtalliſiren und durch Calcination ein ſaures Kali- oder Natronſalz geben.

Sulfamid oder waſſerfreies, ſchwefelſaures Ammoniak.

3306. Dieſer Stoff, der neuerdings durch Heinrich Roſe entdeckt und unterſucht worden iſt, wird bereitet, indem man trocknes Ammoniakgas in ein mit waſſerfreier Schwefelſäure gefülltes Gefäß leitet. Um ein gleichförmiges Produkt von beſtändiger Zuſammenſetzung zu erhalten, räth H.

Roſe das durch Kali getrocknete Ammoniakgas ſehr langſam in das mit waſſerfreier Schwefelſäure gefüllte Gefäß zu leiten. Dieſes Gefäß muß man beſtändig kühl erhalten und außerdem muß die Schwefelſäure in dünnen Schichten darein eingetragen ſeyn. In der That umhüllt das ſich bildende Sulfamid die zu großen Tropfen der waſſerfreien Schwefelſäure und erlaubt dem Ammoniak nicht mehr, ſie zu durchdringen. Alsdann bildet ſich manchmal ein ſaures Produkt, welches das Anſehen des Glaſes oder des arabiſchen Gummis hat. Dieſen Stoff muß man ſchleunigſt in einem Achatmörſer zerſtoßen und von Neuem der Einwirkung des trocknen Ammoniakgaſes unterworfen, wenn man ein neutrales Produkt zu erhalten wünſcht.

Dieſes Produkt, welches ich Sulfamid nenne, hat das Anſehen eines weißen, leichten Pulvers. Wenn es nicht überſchüſſige Säure enthält, ſo zieht es die Feuchtigkeit der Luft nicht an und zerſetzt ſich nicht; dagegen zieht es Feuchtigkeit an, zerfließt und zerſetzt ſich gänzlich, wenn es einen erheblichen Ueberſchuß von Säure enthält.

Das Sulfamid löſt ſich ſehr leicht in kaltem Waſſer; ſeine Löſung iſt neutral oder reagirt nur ſchwach alkaliſch, und hat einen bittern Geſchmack, wie jene des gewöhnlichen waſſerhaltigen Ammoniakſulfats.

Das Sulfamid iſt, wie das waſſerhaltige Sulfat, unlöslich in Alkohol; man kann es ſelbſt einige Zeit mit dieſem Auflöſungsmittel in Berührung laſſen, ohne daß es eine Veränderung erleidet.

Wenn man der Auflöſung des Sulfamids, ſelbſt in der Kälte, eine Anflöſung von Kali zuſetzt, ſo entwickelt ſich Ammoniak. Das aufgelöſte kohlenſaure Kali hat die nämliche Wirkung. Jedoch wenn man es mit wohlgetrocknetem, kohlenſaurem Baryt oder dergleichen kohlenſaurem Kalk reibt, zeigt ſich keine Entwicklung von Ammoniakgas, wie dies bei dem waſſerhaltigen Sulfat der Fall iſt; um eine ſolche Entbindung herbeizuführen, muß man das Gemeng naß machen.

Wenn man concentrirte Schwefelſäure auf das Sulfamid gießt, ſo entbindet ſich keine ſchweflichte Säure; wenn man es mit Schwefelſäure im Ueberſchuß bei gelinder Wärme

handelt, ſo löſt es ſich, wiewohl mit Schwierigkeit, auf und ſchlägt ſich aus der Flüſſigkeit nach deren Erkalten wieder nieder.

Das Sulfamid wird durch Feuer zerſetzt wie das gewöhnliche Sulfat; es ſchmilzt und verwandelt ſich anfangs in ſaures Sulfat, dann giebt es Sulfat und Sulfit, die ſich am Halſe der Retorte in Kryſtallen anlegen; zu gleicher Zeit entwickelt ſich Ammoniak.

Wiewohl dieſer Stoff durch ſeine Löslichkeit, ſein Verhalten zum Alkohol u. ſ. w. dem waſſerhaltigen, ſchwefelſauren Ammoniak ſehr ähnlich iſt, ſo unterſcheidet er ſich doch davon in mehreren Beziehungen, ſo daß man ihn nicht den Salzen beizählen kann und genöthigt iſt, ihn als einen Körper eigener Art zu betrachten.

Wenn man eine Löſung von Sulfamid mit einer Löſung eines Barytſalzes miſcht, ſo bildet ſich zwar ein Niederſchlag von ſchwefelſaurem Baryt, aber dieſer Niederſchlag zeigt, ſelbſt nach einer längeren Ruhe und einem längeren Aufwallen, niemals die Menge Schwefelſäure, welche zur Bildung des Sulfamids angewendet wurde.

Die Kalk- und Strontianſalze wirken auf eine noch auffallendere Weiſe ein, wodurch man es leicht von gewöhnlichem Ammoniakſulfat unterſcheiden kann.

Wenn man in eine concentrirte Auflöſung von Sulfamid eine Löſung von Strontiumchlorür gießt, ſo entſteht kein Niederſchlag, während das ſchwefelſaure Ammoniak unter denſelben Umſtänden auf der Stelle einen bedeutenden Niederſchlag von Strontianſulfat giebt. Eine Auflöſung von Chlorcalcium verhält ſich auf gleiche Weiſe.

Wenn man dieſe Flüſſigkeiten zum Sieden bringt, trüben ſie ſich jedoch: aber um alle Schwefelſäure des Sulfamids in Form von Strontian- oder Kalkſulfat zu erhalten, muß man das Gemiſch zur Trockne abdampfen, den Rückſtand mit Salzſäure behandeln und von Neuem trocknen.

Das Sulfamid kann lange in Waſſer aufgelöſt erhalten werden; man kann es ſogar zum Kryſtalliſiren bringen, ohne daß es eine Veränderung erleidet. Es liefert Kryſtalle, die aus Nadeln oder Blättchen zuſammengeſetzt ſind, ſehr ver-

ſchieden von den Kryſtallen, die das ſchwefelſaure Ammoniak gibt.

Dieſer Stoff kann, ſtreng genommen, auf zweierlei Weiſe betrachtet werden. Es hindert uns nichts, darin eine einfache Verbindung von Schwefelſäure und Ammoniak (SO^3, $Az^2 H^6$) zu ſehen, und dann würde ſeine Auflöſung in Waſſer eine einfache iſomeriſche Abänderung der wäſſerigen Auflöſung des gewöhnlichen Ammoniakſulfats ſeyn.

Jedoch führt eine offenbare Analogie darauf, ihn als einen Stoff aus der Familie der Amide zu betrachten, der ſich zum waſſerhaltigen ſchwefelſauren Ammoniak verhalten würde, wie das Oxamid zum ſauerkleeſauren Ammoniak. Auf alle Fälle muß bemerkt werden, daß dieſes neue Amid Waſſer enthält; aber man weiß, daß die Gegenwart des Waſſers die Exiſtenz dieſer Zuſammenſetzungen nicht unmöglich macht; mir ſcheint es angemeſſen, dieſen Stoff als ein Amid von der Formel

$$SO^2, Az^2 H^4, H^2 O$$

zu betrachten.

3307. **Unterſchwefelſaures Ammoniak.** Es wird bereitet, indem man unterſchwefelſaures Mangan durch hydrothionſaures Ammoniak zerſetzt. Es kryſtalliſirt in Prismen, die in Waſſer ſehr löslich und an der Luft unveränderlich ſind. Dieſe Kryſtalle löſen ſich bei 16° in 0,79 Theilen Waſſer auf.

Schweflichtſaures Ammoniak. Es beſitzt einen kühlenden und ſtechenden Geſchmack. Der Luft ausgeſetzt, abſorbirt es eine gewiſſe Menge Sauerſtoff und verwandelt ſich ſchnell in ſchwefelſaures Ammoniak. Dieſe Umwandlung geht eben ſo ſchnell vor ſich, wenn es in Waſſer aufgelöſt iſt. Außer Berührung mit Luft in einem Deſtillirgefäß erhitzt, zerſetzt es ſich in Waſſer, Ammoniak und ſaures Sulfit, das ſich an den Hals des Gefäßes anlegt. Wenn man die Ergebniſſe dieſer Reaction näher unterſuchte, würde man wahrſcheinlich unter den daraus hervorgehenden Produkten eine gewiſſe Menge Sulfimid finden. Dieſes Salz löſt ſich in ſeinem eigenen Gewichte kalten Waſſers und in einer noch kleinern Menge ſiedenden Waſſers. Indem es ſich auflöſt, bringt es eine ſehr beträchtliche Kälte hervor.

Man bereitet es, indem man ſchweflichtſaures Gas in eine Auflöſung von Aetzammoniak leitet.

Sulfimid oder waſſerfreies Ammoniakſulfit.

3308. Die erſten Notizen über dieſen Stoff ſind wir Döbereiner'n ſchuldig, der es in Geſtalt einer ſoliden, lichtbraunen Maſſe erhielt, die ſich ihm in farbloſes Ammoniakſulfit zu verwandeln ſchien, als ſie mit Waſſer zuſammengebracht wurde.

Heinrich Roſe hat neuerdings dieſen Stoff einer aufmerkſamen Prüfung unterworfen.

Wenn man waſſerfreie, ſchweflichte Säure und trocknes Ammoniak verbindet, ſo erhält man eine ſchmierige Maſſe von rother, ins Gelbe ſpielender Farbe. Wendet man Ammoniak im Ueberſchuß an, ſo legt ſie ſich an die Wände des Gefäßes in Geſtalt ſternförmiger Kryſtalle von rother Farbe, die ſich beſonders bei einem gewiſſen Grade von Abkühlung erzeugen.

Dieſe Kryſtalle haben die Zuſammenſetzung eines neutralen Ammoniakſulfits (SO^2, $Az^2 H^6$). Nie bildet ſich ein baſiſches Produkt bei der Operation; aber wenn man einen großen Ueberſchuß von ſchweflichtſaurem Gas anwendet, kann man eine ſaure Verbindung erhalten, die dann aus der Vereinigung gleicher Volumina beider Gaſe hervorgeht, wie dies folgende Tabelle nach Verſuchen von Roſe zeigt.

28 Vol. Ammoniak abſorb.	26 Vol. ſchweflichtſaures Gas.
28	25,4
19	18,5
20,4	19,2
17,6	15,6
16,8	16,7

Es verſchwand alſo immer etwasſl ſchweichte Säure als Ammoniak, was mit den Verſuchen von Gay-Luſſac übereinſtimmt, welche dargethan haben, daß die ſchweflichte Säure in einem Zuſtande von etwas ſtärkerer Verdichtung auftritt, als die andern Gaſe. Wie alſo 100 Vol. Sauerſtoff nur 96 Vol. ſchweflichte Säure erzeugen, ſo muß man ſchließen, daß 96 Vol. ſchweflichte Säure 100 Vol. Ammo-

niak verdichten werden, wie ſich dies in den Verſuchen von Roſe zeigt.

Das ſaure, durch gleiche Volumina beider Gaſe erzeugte Produkt iſt wenig unterſucht worden. Roſe hat ſeine ganze Aufmerkſamkeit dem neutralen Produkte zugewendet, das aus zwei Volumina Ammoniakgas und einem Volumen ſchweflichtſaurem Gas entſteht. Dieſes iſt es, was wir Sulfimid nennen wollen.

Der Luft ausgeſetzt, abſorbirt das Sulfimid Waſſer, wird weiß und zerfließt endlich. Es löſt ſich in Waſſer ganz und mit der größten Leichtigkeit auf. Anfangs zeigt die Auflöſung eine bleichgelbe Farbe, die in der Folge verſchwindet; mit der Zeit läßt dieſe Auflöſung etwas Schwefel niederfallen. Das Sulfimid giebt unmittelbar einen ähnlichen Bodenſatz, wenn man es auflöſt, nachdem es lange Zeit aufbewahret worden.

Die friſch bereitete Auflöſung verhält ſich, in Betreff einiger Stoffe, wie eine Auflöſung von ſchweflichtſaurem Ammoniak; aber die Mehrzahl der Reagentien veranlaſſen ganz andere Veränderungen. Eben ſo verhält es ſich mit dem an der Luft zerfloſſenen Sulſimid.

Z. B. mit Salzſäure behandelt, nimmt es bei einem gewiſſen Grade von Verdichtung eine röthliche Farbe an; es entſteht ein ſtarker Geruch nach ſchweflichter Säure, ohne daß ein Abſatz von Schwefel erfolgt. Wenn man aber die Flüſſigkeit zum Sieden bringt, ſo giebt die Zerſetzung Schwefel und geht auf gleiche Weiſe vor ſich, als ob die Auflöſung ein Hypoſulfit enthielte. Wenn ſie beendigt iſt, ſo findet man viel Schwefelſäure in der Flüſſigkeit; ein Barytſalz, welches man hineinbringt, giebt einen reichlichen Niederſchlag von ſchwefelſaurem Baryt.

Das gelöſte Sulfimid verwandelt ſich, wenn es lange Zeit in verſchloſſenen Gefäßen aufbewahrt worden, in der Kälte von freien Stücken in neutrales unterſchweflichtſaures und neutrales ſchwefelſaures Ammoniak.

Wenn man einen Ueberſchuß von ſchweflichter Säure zur Bereitung des Produktes angewendet hat, ſo entwickelt ſeine Auflöſung noch ſchweflichte Säure unter dem Einfluſſe

der Salzſäure, gibt aber durch ein fortgeſetztes Aufkochen keinen Schwefel. Sie verhält ſich alſo hinſichtlich dieſer Säure, wie waſſerhaltiges ſchweflichtſaures Ammoniak; aber zu den übrigen Reagentien verhält ſie ſich auf dieſelbe Weiſe, wie das Sulfimid.

Die friſche Auflöſung des Sulfimids wirkt auf die ſelenichte Säure wie das Ammoniakſulfithydrat: ſie veranlaßt einen rothen Niederſchlag von reinem Selen. Der Selenniederſchlag vermindert ſich, je älter die Auflöſung wird, und er iſt alsdann von Schwefel begleitet.

Das aufgelöſte, ſalpeterſaure Silber bewirkt in der friſchen oder alten Auflöſung des Sulfimids dieſelben Veränderungen, wie in den Auflöſungen der Hyposulfite; ebenſo verhält es ſich mit dem Queckſilberperchlorür und dem Kupferſulfat. Bei der Siedhitze erhält man Sulfüre des Silbers, des Queckſilbers und des Kupfers.

Das Kalihydrat entwickelt, ſelbſt in der Kälte, in der friſchen Auflöſung des Sulfimids einen Ammoniakgeruch. Wenn man hierauf die Flüſſigkeit mit Salzſäure ſättigt, ſo entſteht nach Verlauf einiger Zeit ſchweflichte Säure und es ſetzt ſich Schwefel ab. Eine ſchwache Auflöſung von Sulfimid, mit einem Ueberſchuß von Kalihydrat gemiſcht und einer fortgeſetzten Kochung unterworfen, bis der Ammoniakgeruch aufhört, ſich bemerklich zu machen, giebt im Gegentheil ſchweflichte Säure ohne einen Abſatz von Schwefel, wenn man ſie nach ihrem Erkalten mit Salzſäure ſättigt.

Man ſieht, daß das Sulfimid ſich weſentlich von den gewöhnlichen Sulfiten unterſcheidet, inſofern es, in Waſſer aufgelöſt, (langſam, wenn man es ſich ſelbſt überläßt, hingegen ſchnell unter dem Einfluſſe gewiſſer Reagentien) ſich in Schwefelſäure und unterſchweflichte Säure zerſetzt.

Dieſe Verbindung muß folglich als ein Amidhydrat betrachtet werden, das die Formel

$$SO, Az^2 H^4, H^2 O$$

hat.

3309. Salpeterſaures Ammoniak. Dieſes Salz war den alten Chemikern unter dem Namen Nitrum flammans bekannt. Es beſitzt einen ſcharfen, ſehr ſtechenden Ge-

ſchmack; es zerfließt leicht und löſt ſich in zwei Theilen Waſſer bei 15° und in weniger als einem Theile ſiedenden Waſſers. Es kryſtalliſirt in langen, ſechsſeitigen, durchſcheinenden, ſehr glänzenden Prismen, wenn man ſeine Auflöſung langſam abdampft und ſie allmählig erkalten läßt. Wenn im Gegentheil die Auflöſung raſch vor ſich geht, ſo erfolgt eine Kryſtalliſation in langen, biegſamen Nadeln. Dem Feuer ausgeſetzt, kommt es in wäſſeeigen Fluß und wird dunkel. Stärker, bis gegen 200°, erhitzt, zerſetzt es ſich in Waſſer und Stickſtoffprotoxyd: die Bereitung letzterer Gasart geſchieht mittelſt dieſes Salzes. Wenn das Feuer nicht gehörig geleitet wird, ſo erfolgt die Zerſetzung zu raſch, und es entſteht ſalpetrigſaures Ammoniak, Ammoniak nnd Stickſtoffdeutoxyd, das mit dem erzeugten Protoxyd gemengt erſcheint. Wirft man es in einen glühenden Tiegel, ſo entzündet es ſich ſchnell und giebt dann die gewöhnlichen Produkte der Zerſetzung von Nitraten.

Es wird directe mittels cauſtiſchen oder kohlenſauren Ammoniaks und ſchwacher Salpeterſäure bereitet.

Wenn man ſchön kryſtalliſirtes, ſalpeterſaures Ammoniak nimmt und es einer Temperatur von ungefähr 150° ausſetzt, ſo liefert es eine weiße, compacte Maſſe, die gegen dieſe Temperatur hin ſich langſam ſublimirt. Man meinte ehemals, dieſes Sublimat ſey nichts anderes, als das ſalpeterſaure Ammoniak ſelbſt; aber alles veranlaßt uns zu glauben, daß es Nitramid enthalte, was zu einer ſehr ſorgfältigen Unterſuchung deſſelben auffordert.

Dieſes Salz enthält

1 At. Salpeterſäure . .	67,50
1 At. Ammoniak . . .	21,25
2 At. Waſſer	11,35
	100,00

Salpetrichtſaures Ammoniak. Nach Laurent verbindet ſich die ſalpetrichte Säure mit dem trocknen Ammoniak; aber das Produkt ſcheint den Amiden analog zu ſeyn.

Unterſalpetrichtſaures Ammoniak. Man erhält es, indem man unterſalpetrichtſaures Blei mit ſchwefelſaurem Ammoniak behandelt. Die geringſte Temperaturerhöhung

zerſetzt es; es entwickelt ſich Stickſtoff mit Aufbrauſen und die ſalzige Auflöſung bleibt neutral; es bildet ſich ſalpeterſaures Ammoniak. Indem man das Salz in trockner Luft von freien Stücken kryſtalliſiren läßt, erhält man eine ſalzige, ſchmelzbare und durch die Einwirkung des Feuers in ein Gemeng von Stickſtoff, Stickſtoffprotoxyd und Waſſer zerlegbare Maſſe.

3310. Phosphorſaure Ammoniakſalze. Die Art der Einwirkung der waſſerfreien Phosphorſäure auf das Ammoniak iſt noch nicht unterſucht worden; es bildet ſich ohne Zweifel ein Amid.

Die waſſerhaltige Säure bringt Salze gewöhnlicher Art hervor. Das neutrale Salz kryſtalliſirt in ſechsſeitigen, mit vierſeitigen Pyramiden zugeſpitzten Prismen. Man erhält es nur durch eine freiwillige Verdunſtung in ſchönen Kryſtallen. Es beſitzt einen ſtechenden Geſchmack und äußert auf den Veilchenſyrup alkaliſche Reaction. Es iſt ſehr löslich in Waſſer und verwittert an der Luft. Dem Feuer ausgeſetzt, zerſetzt es ſich in Ammoniak, das frei wird, und in Phosphorſäure, die in Geſtalt eines geſchmolzenen Glaſes zurückbleibt.

Wenn man in einer concentrirten Auflöſung dieſes Salzes irgend einen Zeugſtoff ſieden läßt, ihn trocknet und ſodann der Einwirkung des Feuers ausſetzt, ſo beſitzt er nicht mehr die Eigenſchaft, ſich zu entzünden. Die ſich bildende Phosphorſäure, welche das Gewebe überzieht, ſchützt es gegen die Einwirkung der Luft. Viele Salze beſitzen dieſe Eigenſchaft, aber in einem weit geringeren Grade, als das phosphorſaure Ammoniak.

Dieſes Salz enthält

1 At. Phosphorſäure . .	892,3	44,13
2 At. Ammoniak . . .	429,0	25,57
6 At. Waſſer	337,5	20,30
	1658,8	100,00

Doppeltphosphorſaures Ammoniak. Man bereitet es, indem man den ſauren, phosphorſauren Kalk, welchen man durch Behandlung der calcinirten Knochen mit ver-

dünnter Schwefelſäure erhält, mit Ammoniak ſättigt. Man filtrirt die Flüſſigkeit, um den neutralen phosphorſauren Kalk abzuſondern, der ſich niederſchlägt, und concentrirt ſie. Man erhält große Kryſtalle, die ſich in fünf Theilen kalten Waſſers und in einer geringeren Menge ſiedenden Waſſers auflöſen. Einer erhöhten Temperatur ausgeſetzt, läßt dieſes Salz ſein Ammoniak entweichen und man erhält glaſichte Phosphorſäure. Auf dieſer Zerſetzung beruht ſogar eine der zur Bereitung dieſer Säure angewendeten Verfahrungsweiſen.

Dieſes Salz enthält

1 At. Phosphorſäure	892,3	62,07
1 At. Ammoniak .	214,5	14,55
6 At. Waſſer . .	337,5	23,28
	1444,3	100,00

Man erhält ein baſiſches Ammoniakphosphat, indem man Aetzammoniak in eine Auflöſung von neutralem oder ſaurem phosphorſaurem Ammoniak gießt. Dieſer Stoff iſt ſehr wenig löslich in Waſſer und ſchlägt ſich daraus in Form eines dicken Magma nieder. An der freien Luft verliert er ſein überſchüſſiges Ammoniak und verwandelt ſich in neutrales Phosphat.

Phosphorichtſaures Ammoniak. Dieſes Salz iſt zerfließlich. Es iſt in zwei Theilen kalten Waſſers und in einer geringeren Menge ſiedenden Waſſers löslich.

Durch die Einwirkung der Wärme verwandelt es ſich in Ammoniak und phosphorichte Säure, welche ſich ihrerſeits in Phosphorwaſſerſtoff und Phosphorſäure zerſetzt.

3311. Arſenikſaure Ammoniakſalze. Das neutrale Salz wird bereitet, indem man einen Ueberſchuß von Ammoniak in eine Auflöſung von Arſenikſäure gießt, bis ein Niederſchlag entſteht; man filtrirt die Flüſſigkeit, welche durch freiwillige Verdunſtung, große Kryſtalle giebt, deren Form das ſchiefe Prisma mit rhomboidaler Baſis iſt. Dieſes Salz färbt den Veilchenſyrup grün. Der Luft ausgeſetzt, wenn es kryſtalliſirt iſt, verwittert es und verwandelt ſich in ſaures Arſeniat.

Es enthält

1 At. Arſenikſäure .	1440,7	65,4
2 At. Ammoniak .	429,0	19,3
6 At. Waſſer . . .	337,5	15,3
	2207,5	100,0

Das Doppelarſeniat erhält man, indem man einen Ueberſchuß von Säure zu der neutralen Verbindung ſetzt. Es kryſtalliſirt durch freiwillige Verdunſtung in großen regelmäßigen Kryſtallen, deren primitive Form das Octaeder mit quadratiſcher Baſis iſt; es iſt unveränderlich an der Luft.

Es enthält

1 At. Arſenikſäure .	1440,7	72,4
1 At. Ammoniak .	214,4	10,7
6 At. Waſſer . . .	337,5	16,9
	1962,7	100.0

Wenn man einen Ueberſchuß von Ammoniak zu den vorigen Salzen ſetzt, ſo erhält man einen Niederſchlag von baſiſchem, wenig löslichem Arſeniat.

Arſenigſaures Ammoniak. Wenn man arſenige Säure in cauſtiſchem Ammoniak auflöſt, kann man eine neutrale Auflöſung erhalten; aber wenn dieſe abgedampft wird, ſo giebt ſie arſenige Säure, die kryſtalliſirt, und Ammoniak, welches entweicht.

3312. Borſaure Ammoniakſalze. Man bereitet das neutrale Salz, indem man Borſäure mit Aetzammoniak in bedeutendem Ueberſchuſſe in Berührung bringt und die Auflöſung freiwillig verdunſten läßt. Man erhält Kryſtalle von octaedriſcher Form. Dieſes Salz verwittert und bedarf gegen 12 Theile Waſſer um ſich aufzulöſen.

Wenn man ſo genau als möglich Borſäure mit Ammoniak ſättigt, ohne einen Ueberſchuß davon zuzulaſſen, ſo erhält man doppeltborſaures Ammoniak, das in durchſcheinenden, an der Luft unveränderlichen Prismen kryſtalliſirt. Die Borſäure hat ſo wenig Verwandtſchaft zum Ammoniak, daß dieſes Salz ſelbſt nach Art der Alkalien reagirt.

Es giebt ein Ammoniakſubborat, welches man erhält, indem man das neutrale Borat mit Hülfe der Wärme in ſehr concentrirter Ammoniakflüſſigkeit auflöſt. Wenn man kry-

ſtalliſirte Vorſäure in ein Probirgefäß mit Ammoniakgas bringt, ſo findet eine Abſorption von Gas ſtatt und es erzeugt ſich daſſelbe Salz. Die Einwirkung der waſſerfreien Vorſäure auf das Ammoniak iſt noch nicht erforſcht worden. Es bildet ſich ohne Zweifel ein Amid.

3313. **Kohlenſaure Ammoniakſalze. Anderthalbkohlenſaures Ammoniak.** Man erhält es in den Laboratorien, indem man in einer ſteinzeugenen oder metallenen Retorte 8 Theile Salmiak und 10 Theile Kreide gleichzeitig erhitzt. Das Gemenge muß vollkommen trocken ſeyn. Man erhitzt die bis zu drei Viertheilen angefüllte Retorte ſtufenweiſe, bis ſie glühend wird. Das anderthalb kohlenſaure Ammoniak entwickelt ſich in Geſtalt eines weißen Dampfes, welcher ſich in der abgekühlten Vorlage verdichtet, wo man es ſammelt, wenn die Operation zu Ende iſt. Es erſcheint in Geſtalt eines weißen, dem Lichte durchgänglichen Salzes von dichtem körnig-kryſtalliniſchen Gefüge. Um es herauszunehmen zerbricht man die Vorlage. In der Retorte bleibt Chlorcalcium zurück.

Man bereitet dieſes Salz im Großen für die Bedürfniſſe des Handels. Man bedient ſich verkitteter ſteinzeugener Retorten, um die Zerſetzung vorzunehmen. Die Vorlage iſt ein glaſirtes Gefäß, das aus zwei Stücken beſteht, um das Salz herausnehmen zu können, ohne das Gefäß zu zerbrechen. Mittels eines Loches, das mit einem Pflock verſchloſſen iſt, leitet man den Gang der Hitze gehörig. Wenn man bei Wegnahme des Pflockes bemerkt, daß die Gaſe mit Gewalt herausdringen, vermindert man das Feuer. Im entgegengeſetzten Falle vermehrt man es.

Um alles Carbonat zu erhalten, welches die Operation liefern kann, muß man das Feuer vorſichtig und langſam regieren, damit das Produkt Zeit genug hat, ſich zu verdichten. Außerdem muß man ſehr reine Stoffe anwenden, um die Nothwendigkeit einer Rectification zu umgehen. Robiquet hat dargethan, daß man einen großen Theil des Salzes verliert, wenn man es zum zweiten Male ſublimirt, wie man es mit den Portionen thun muß, welche ſich im untern

Theile der Vorlage verdichtet haben und mit Flüſſigkeit geſchwängert ſind.

Dieſes Salz zeigt einen eigenthümlichen Charakter, worüber Pelouze einige Verſuche angeſtellt hat. Wenn man es deſtillirt, ſo werden die Kohlenſäure und das Ammoniak frei und können neben einander in Gasgeſtalt beſtehen. Erſt nach ſehr langer Zeit ſtellt ſich die Verbindung wieder her. Dieſer Umſtand erklärt die Verluſte, von denen eben geſprochen wurde, alſo die Nothwendigkeit, worin man ſich befindet, die erſte Deſtillation langſam vor ſich gehn zu laſſen.

Das anderthalbkohlenſaure Ammoniak, welches ſich unter den oben beſchriebenen Umſtänden bildet, geht aus ſehr verwickelten Reactionsverhältniſſen hervor. Es bildet ſich zu gleicher Zeit Chlorcalcium, Waſſer, anderthalbkohlenſaures Ammoniak und freies Ammoniak. Da das gebildete Salz ſelbſt Waſſer enthält, ſo theilt ſich das erzeugte Waſſer in zwei Theile, wovon der eine frei bleibt und dazu dient, den Ueberſchuß von Ammoniak aufzulöſen, der andere aber ſich mit dem Sesquicarbonat verbindet.

Folgende Formel verſinnlicht dieſe Reactionsverhältniſſe:

$$3\,(Ch^2\,H^2,\ Az^2\,H^6) + 3\,(Ca\,O,\ C^2\,O^2) =$$
$$2\,(Az^2\,H^6,\ C^3\,O^3,\ H^2\,O) + Az^2\,H^6 + H^2\,O + 3\,Ca\,Ch^2.$$

Das friſch bereitete anderthalbkohlenſaure Ammoniak enthält alſo

4 Vol. Ammoniak . .	214,5	28,9
3 Vol. Kohlenſäure . .	414,8	55,9
2 Vol. Waſſerdampf . .	112,5	15,2
	741,8	100,0

Läßt man es an der Luft liegen, ſo verliert dieſes Salz ein Volumen Ammoniakgas, zieht ein Volumen Waſſerdampf an und wird ſo zu gewöhnlichem Bicarbonat.

Man ſtößt alſo im Handel nothwendigerweiſe auf Carbonat in verſchiedenem Zuſtande, je nachdem es neu oder alt iſt.

Das anderthalbkohlenſaure Ammoniak zeigt die Reactionserſcheinungen des Ammoniaks: es färbt den Veilchenſyrup bedeutend grün, beſitzt einen ſcharfen und ſtechenden

Geſchmack und einen ſehr deutlichen Ammoniakgeruch. Es iſt ſehr flüchtig und verdunſtet nach und nach an freier Luft, ſelbſt bei gewöhnlicher Temperatur: man vertreibt es ſehr leicht aus ſeiner Auflöſung in Waſſer, wenn man dieſe Auflöſung zum Sieden bringt. Es iſt ſehr löslich in kaltem Waſſer. Mit den verſchiedenen alkaliniſchen Baſen in Berührung gebracht, überläßt es ihnen ſeine Säure und läßt ſein Ammoniak entweichen. Es fällt die Kalkſalze, aber die Reaction iſt mit einer Entbindung von Kohlenſäure begleitet.

Wiewohl es bei der Temperatur des ſiedenden Waſſers flüchtig iſt, kann es doch aus einer heißen Auflöſung durch Abkühlung in Kryſtallen erhalten werden. Dazu reicht es hin, Waſſer von 60 oder 80° C. damit zu ſättigen. Man filtrirt die Auflöſung, und ſie ſetzt durch Abkühlung eine große Anzahl durchſcheinender, körniger Kryſtalle ohne deutlich ausgeprägte Form ab. In dieſem Zuſtande verkauft man es in den Apotheken unter dem Namen flüchtiges, engliſches Salz.

Das anderthalbkohlenſaure Ammoniak durch Sublimation erhalten, wurde von den alten Chemikern mit dem Namen feſtes, flüchtiges Alkali bezeichnet.

5314. **Doppeltkohlenſaures Ammoniak.** Man bereitet dieſes Salz, indem man einen Strom Kohlenſäuregas in eine Auflöſung von cauſtiſchem Ammoniak oder anderthalbkohlenſaurem Ammoniak leitet. Man kann es ſogar erhalten, wenn man dieſes letztere Salz an der Luft liegen läßt; es verliert einen Theil ſeines Ammoniaks und verändert ſich in Bicarbonat.

Das doppeltkohlenſaure Ammoniak iſt weniger löslich in Waſſer, als das anderthalbkohlenſaure; es löſt ſich in acht Theilen kalten Waſſers und in einer geringern Quantität heißen Waſſrrs auf, aus welcher es ſich durch Abkühlung wieder ausſcheidet. Sein Geſchmack und ſeine Reactionserſcheinungen ſind nicht alkaliniſch. Es beſitzt keinen ammoniakaliſchen Geruch. Wenn man ſeine Auflöſung erhitzt, ſo ſcheidet ſich ein Theil ſeiner Kohlenſäure aus und das Salz ſelbſt verflüchtigt ſich ſodann, zu Sesquicarbonat reducirt.

Wenn man das doppeltkohlenſaure Ammoniak mit einem löslichen Salz in Berührung bringt, außer ſolchen, die Bicarbonate bilden können, ſo entſteht daraus eine Entbindung von Kohlenſäuregas und ein Niederſchlag von Carbonat.

Das doppeltkohlenſaure Ammoniak enthält.

4 Vol. Ammoniak . . .	214,5	21,6
4 Vol. Kohlenſäure . . .	553,0	55,8
4 Vol. Waſſerdampf . .	225,0	22,6
	992,5	100,0

Dieſes Salz wird bisweilen als Reagens angewendet.

3315. Unterkohlenſaures Ammoniak. Wenn man ein Volumen trocknes Kohlenſäuregas und zwei Volumina ebenfalls trocknes Ammoniakgas zuſammenmiſcht, ſo kommt die Gasabſorption langſam, aber vollkommen zu Stande und man erhält ein feſtes, weißes Produkt, welches ſich an die Wände des Gefäßes in Kryſtallen anlegt. Wenn man einen Ueberſchuß der einen oder andern Gasart anwendet, ſo geht die Abſorption immer auf gleiche Weiſe vor ſich, vorausgeſetzt, daß die Gaſe vollkommen trocken ſind. Wenn die Gaſe feucht ſind, ſo kann man eine bedeutendere Abſorption von Kohlenſäuregas erlangen und es erzeugt ſich dann anderthalbkohlenſaures oder ſogar doppeltkohlenſaures Ammoniak.

Wenn man das unterkohlenſaure Ammoniak mit Waſſer behandelt, wandelt man es in anderthalbkohlenſaures um.

Es iſt ſehr glaublich, daß dieſes angebliche Salz nichts anderes iſt als ein Amid und daß man, ſtatt es durch die Formel

$$C^2 O^2, Az^2 H^6$$

auszudrücken, man es vielmehr aufzufaſſen hat, als gebildet aus

$$C^2 O, Az^2 H^4, H^2 O,$$

in welchem Falle es Harnſtoffhydrat darſtellen würde. Nichts verdient ſicherlich mehr Aufmerkſamkeit, als die Unterſuchung dieſer eigenthümlichen Zuſammenſetzung, der einzigen unter denen, die das Ammoniak mit den trocknen Sauerſtoffſäuren bildet, welche die Charaktere eines Salzes hinreichend deutlich zeigt, ſo daß man ſich in Betreff ihrer täuſchen konnte; denn alles veranlaßt uns zu glauben, daß die bis jetzt über

deren Beſchaffenheit herrſchende Meinung einen Irrthum enthält.

3316. Das Ammoniak bildet mit vielen andern Säuren Verbindungen von geringem Intereſſe. Diejenigen, welche einige Aufmerkſamkeit verdienen, haben wir, was die organiſchen Säuren betrifft, ſchon betrachtet, indem wir uns mit den einzelnen Säuren beſchäftigten. Es bleibt uns noch übrig, einige Worte über eine Reihe von Zuſammenſetzungen zu ſagen, welche Davy ausgemittelt und neuerdings Roſe mit viel Sorgfalt und glücklichem Erfolge unterſucht hat. Dies ſind die Produkte, welche das Ammoniak durch ſeine Verbindung mit verſchiedenen metalliſchen oder nichtmetalliſchen Chlorüren bildet.

Das trockne Ammoniakgas wirkt lebhaft auf das Phosphorprotochlorür ein. Es erzeugt ſich viel Wärme und man erhält eine harte, weiße, pulverige Materie, welche hin und wieder braune Flecken zeigt: Roſe ſchreibt letztere dem durch die hervorgebrachte Temperaturerhöhung freiwerdenden Phosphor zu. Wenn man das Ammoniak ſehr langſam auf das Phosphorchlorür leitet und es mittels einer kaltmachenden Miſchung abkühlt, ſo iſt das erhaltene Ammoniakchlorophosphür vollkommen weiß und ohne braune Flecken.

Dieſe Verbindung, wenn ſie ſchön weiß iſt, löſt ſich in Waſſer langſam, aber vollſtändig auf. Ihre Zuſammenſetzung iſt ſo beſchaffen, daß, wenn man Waſſer dazu bringt, es neutrales phosphorigſaures und ſalzſaures Ammoniak giebt. Sie enthält alſo $Ph\,Ch^3 + 5\,Az\,H^3$.

Mittels dieſer Zuſammenſetzung hat Roſe neuerdings das Phosphorazotür erhalten.

Um dieſen merkwürdigen Stoff zu erhalten, glüht man friſchbereitetes Ammoniakchlorophosphür, indem man Sorge trägt, jeden Luftzugang abzuhalten. Man erreicht dieſen Zweck, indem man die Subſtanz in eine Röhre aus ſchwer ſchmelzbarem Glaſe von hinreichend großem Durchmeſſer bringt. Man erhitzt dieſe mit Vorſicht über einem guten Kohlenfeuer, während man einen Luftſtrom von Kohlenſäure, die über Chlorcalcium ausgetrocknet worden, zuleitet. Man

muß die Operation fortſetzen, bis ſich keine Dämpfe von ſalzſaurem Ammoniak mehr entwickeln.

Der Rückſtand iſt reines Phosphorazotür, beſtehend aus einem Atom Phosphor und zwei Atomen Stickſtoff.

Ich glaube hier einige Eigenſchaften dieſes Stoffes angeben zu müſſen. Er erſcheint in Form eines leichten, beſtändigen, unſchmelzbaren und am Feuer, bei abgehaltenem Luftzutritte, unveränderlichen Pulvers. Erhitzt man ihn an an der Luft, ſo bildet ſich Phosphorſäure. Er iſt unlöslich in Waſſer und beinahe in allen Säuren. Die rauchende Salpeterſäure und die concentrirte Schwefelſäure verwandeln ihn in Phosphorſäure. Er widerſteht der Einwirkung der übrigen Säuren, ſo wie jener der concentrirten Auflöſungen von Alkalien. Mit geſchmolzenem Kalihydrat gemengt, zerſetzt er ſich leicht: es entwickelt ſich viel Ammoniak und es entſteht phosphorſaures Kali.

Der Waſſerſtoff wirkt, bei der Glühhitze, auf dieſen Stoff in ſehr merkwürdiger Weiſe ein: er zerſetzt ihn, indem Ammoniak entſteht, und läßt den Phosphor frei werden.

Das Phosphorperchlorür, wie das Protochlorür, abſorbirt das trockne Ammoniakgas mit Schnelligkeit; aber die Verbindung, die es mit ihm eingeht, iſt weniger beſtändig, als die vorige, und die abſorbirten Mengen Ammoniak variiren außerdem ſehr; das beſtändige Miſchungsverhältniß iſt noch nicht bekannt.

3417. Unter den durch Metallchlorüre gebildeten Zuſammenſetzungen werden wir uns begnügen, die folgenden zu erwähnen:

Das Zinnperchlorür, in Vereinigung mit dem Ammoniak, bildet unmittelbar und mit Wärmeentwicklung eine Zuſammenſetzung, die nach H. Roſe enthält:

Zinnperchlorür	86,73
Ammoniak . .	13,27
	100,00

Man kann ſie in Waſſerſtoffgas deſtilliren; ſie verliert bloß ein wenig freies Ammoniak, welches entweicht. Das Waſſer zerſetzt ſie nicht.

Das trockne Ammoniakgas reagirt ſtark auf das Antimonperchlorür; es entwickelt ſich viel Wärme. Die erzeugte Subſtanz iſt nicht zerfließlich; der Einwirkung einer mäßigen Hitze ausgeſetzt, wird ſie weiß, ohne ſich zu verändern; bei einem etwas höhern Hitzgrad ſublimirt ſie ſich, ohne daß eine Entbindung von Ammoniak oder Salzſäuregas ſtatt findet: die ſublimirte Materie behält ihre weiße Farbe.

Wenn man einen Strom von trocknem Ammoniakgas auf Alumiumchlorür leitet, bemerkt man anfangs keine auffallende Wirkung; aber bald erhitzt ſich die Materie bedeutend und man erhält ein feſtes Produkt, welches bei der Deſtillation keinen Rückſtand läßt; jedoch entwickelt ſich dabei etwas Ammoniak. Dieſe Subſtanz, in einem Strom von Waſſerſtoffgas deſtillirt, enthält nach Roſe:

Aluminiumchlorür .	87,00
Ammoniak	13,00
	100,00

Die nicht deſtillirte Zuſammenſetzung enthält 75,30 Aluminiumchlorür.

Das Eiſenperchlorür abſorbirt das Ammoniakgas langſam und verbindet ſich mit ihm. Die Subſtanz, welche aus dieſer Verbindung hervorgeht, gleicht dem Perchlorür ſelbſt; ſie abſorbirt langſamer, als dieſes letztere, die Feuchtigkeit der Luft. Sie löſt ſich in Waſſer auf, indem ſie dasſelbe dunkelbraun färbt. Sie enthält

Eiſenperchlorür . .	90,34
Ammoniak	9,66
	100,00

Einer erhöhten Temperatur ausgeſetzt, verflüchtigt ſich dieſe Subſtanz theilweiſe, ohne ſich zu zerſetzen: ein andrer Theil verwandelt ſich in Protochlorür. Es entſteht dabei kein metalliſches Eiſen.

Wenn man das Titanperchlorür mit trocknem Ammoniakgas behandelt, ſo erhält man eine braune, ſolide Subſtanz, welche die Feuchtigkeit der Luft anzieht und weiß wird. Indem man dieſe Zuſammenſetzung erhitzt, erhält man metalliſches Titan; es ſublimirt ſich eine gelbliche Materie; es

entbindet ſich zu gleicher Zeit Salzſäure und manchmal auch Ammoniak, wenn die Zuſammenſetzung damit geſättigt iſt.

3318. Das Ammoniak wird noch abſorbirt von den Chlorüren von Silicium, Zirconium, Arſenik, Nickel, Silber und wahrſcheinlich von noch anderen Chlorüren; es entſtehen daraus Verbindungen derſelben Art, wie die eben beſprochenen, aber ihre ſtöchiometriſchen Verhältniſſe ſind noch nicht beſtimmt. Man erinnert ſich, daß durch Erhitzung des trocknen, mit Ammoniak geſättigten Silberchlorürs in einer verſchloſſenen Röhre Faraday dahin gelangt iſt, jenes Gas in flüſſiger Form darzuſtellen. Dieſes Chlorür abſorbirt in der Kälte große Mengen deſſelben, die es bei gelinder Hitze wieder fahren läßt.

Die wichtigen Ergebniſſe, welche Roſe bei der Unterſuchung der Einwirkung des Ammoniaks auf das Phosphorprotochlorür erhalten, müſſen zu einer aufmerkſameren Unterſuchung der metalliſchen Verbindungen, von denen ſo eben die Rede war, einladen. Würden ſie nicht ein Mittel darbieten, ſich metalliſche Azotüre von beſtändiger Zuſammenſetzung zu verſchaffen?

Es würde nicht weniger intereſſant ſeyn, die Einwirkung des Ammoniaks auf die entſprechenden Bromüre, Jodüre und Sulfüre zu ſtudiren. Vielleicht würden z. B. in gewiſſen Fällen, wo die ammoniakaliſirten Chlorüre zerſtörenden Reactionen unterliegen, hiezu die durch Jod gebildeten Zuſammenſetzungen beſſer paſſen, da die Verwandtſchaft dieſes letztern Elementes zum Waſſerſtoff und ſeine Tendenz, das Ammoniak zu zerſetzen, geringer ſind.

Kapitel XIX.

Organiſche Alkalien und ihre Verbindungen.

3319. Unter dem Namen vegetabiliſche Alkalien, organiſche Alkalien, Alkaloide, verſteht man eine Klaſſe von zuſammengeſetzten Stoffen, welche, im Allgemeinen, Kohlenſtoff, Waſſerſtoff, Sauerſtoff und Stickſtoff enthalten. Ihre Entdeckung, welche in die erſten Jahre des gegenwärtigen Jahrhunderts fällt, hat erſt von 1816 an einige Wichtigkeit erlangt, zu welcher Zeit die Exiſtenz des Morphiums, eines der bedeutendſten unter ihnen, durch Sertürner außer Zweifel geſetzt wurde. Seine erſte, 1805 bekannt gemachte Arbeit blieb unbeachtet, bis eine zweite Abhandlung, welche er zehn Jahre ſpäter herausgab, die allgemeine Aufmerkſamkeit auf dieſen neuen Stoff lenkte. Kaum war deſſen Exiſtenz anerkannt, als Pelletier und Caventou in einer Reihe von Abhandlungen ähnliche Baſen kennen lehrten, unter welchen ſich das Chinin befindet, das die Therapie mit ſo viel Vortheil ſich angeeignet hat.

Die organiſchen Baſen zeigen ſämmtlich eine kräftige Einwirkung auf den thieriſchen Organismus, die ſie zu furchtbaren Giften oder heroiſchen Arzneimitteln macht. Sobald dieſe Eigenthümlichkeit einmal erkannt war, ſuchte man ähnliche Baſen in allen durch ihre phyſiologiſche Wirkung bemerkenswerthen Vegetabilien, und faſt immer gelang es, irgend ein neues Alkali daraus zu gewinnen. Es iſt alſo anzunehmen, daß die Anzahl dieſer Stoffe einſt nicht weniger beträchtlich ſeyn wird, als jene der organiſchen Säuren.

Die organiſchen Baſen reagiren auf die Pflanzenfarben nach Art der Alkalien, was eine Verwechſelung derſelben mit den baſiſchen Kohlenwaſſerſtoffen, von denen wir im Vorhergehenden geſprochen haben, nicht zuläßt. Sie färben

alle den Veilchenſyrup grün und ſättigen die kräftigſten Säuren durch einfache Miſchung und ohne daß es nöthig wäre, zu den Vorſichtsmaßregeln ſeine Zuflucht zu nehmen, die man bei der Bildung der Aetherarten anwendet. Die Salze, die ſie bilden, verhalten ſich wie gewöhnliche Salze und gehorchen unmittelbar der Wirkung der Reagentien, die geeignet ſind, die Säure oder die Baſe darin zu entdecken.

Im Allgemeinen ſind die organiſchen Alkalien feſt, es könnten aber auch flüſſige exiſtiren. Sie ſind geruchlos und beſtändig; doch ſcheinen das Cinchonin, das Daturin, das Hyoſcyamin, das Atropin und das Nicotin bei erhöhter Temperatur flüchtig zu ſeyn. Man hat ſogar, im Schierling, die Exiſtenz eines Alkali angedeutet, welches bei gewöhnlicher Temperatur riechbar und flüchtig ſeyn ſollte.

Diejenigen, welche man am genauſten kennt, ſind ſehr intenſiv bitter oder ſcharf. Sie übertreffen das Waſſer an Dichte und kryſtalliſiren mehr oder weniger leicht.

Der Deſtillation unterworfen, zerſetzen ſich die fixen im Allgemeinen in eine bedeutende Menge eines theerartigen Produktes, das von wenig wäſſeriger, empyreumatiſcher und ammoniakaliſcher Flüſſigkeit begleitet iſt. Es entwickelt ſich wenig Gas.

In Berührung mit der Luft erhitzt, können alle dieſe Baſen ſich entzünden, und brennen dann nach Art der Harze mit einer rußenden Flamme.

3320. Die organiſchen Baſen verändern ſich nicht an der Luft, weder im trocknen noch im feuchten Zuſtande.

Chlor, Brom und Jod wirken kräftig auf ſie ein, denn ſie werden davon aufgelöſt und verändert. Aber die Produkte dieſer Einwirkung ſind noch nicht unterſucht worden. Donné hat ſich mit der färbenden Einwirkung des Brom- oder Joddampfes auf dieſe Stoffe beſchäftigt. Im Allgemeinen nehmen ſie gelbe oder braune Färbungen an, wenn man ſie unter eine Glocke neben eine Kapſel, welche Brom oder Jod enthält, bringt. Dieſe Reaction kann nicht dazu dienen, ſie unter ſich zu unterſcheiden. Der Schwefel verändert ſie nicht und geht ſelbſt keinerlei Vereinigung mit ihnen ein.

Die am genaueſten bekannten unter dieſen Baſen ſind wenig löslich in Waſſer. Aber dieſer Charakter kommt ihnen ohne Zweifel keineswegs im Allgemeinen zu, denn man ſieht, daß bei den gewöhnlichen Extractionsmethoden die am wenigſten löslichen ſich den Beobachtern zuerſt darbieten mußten. Man kennt bereits ſolche, die ſich leicht in Waſſer auflöſen, und alles veranlaßt uns zu glauben, daß man noch löslichere entdecken wird.

Der Alkohol löſt ſie in der Wärme ſehr leicht auf und läßt durch Abkühlung einen Theil davon in Geſtalt von mehr oder weniger beſtimmbaren Kryſtallen zurück.

Da dieſe Baſen löslich ſind, ſo müſſen ſie den unlöslichen Metalloxyden vorausgehen, was ihre Tendenz, ſich mit den Säuren zu verbinden, betrifft. Aber den Baſen der erſten Abtheilung, dem Ammoniak und der Magneſia ſtehen ſie nach. Dieſe letztern Stoffe werden alſo angewendet, um die Salze, welche die organiſchen Baſen bilden, zu zerſetzen und dieſe für ſich darzuſtellen.

Alle ihre Salze ſind durch die Volta'ſche Säule zerlegt worden. Wie gewöhnlich, erſcheint die Säure am *poſitiven* Pole und die Baſe am negativen.

Die Sulfate, Nitrate, Hydrochlorate, Acetate ſind im Allgemeinen löslich in Waſſer. Die Tartrate, Oxalate und Gallate ſind häufig unlöslich, aber ſie löſen ſich faſt immer auf, wenn ein Ueberſchuß von Säure dies begünſtigt.

Die Jodſäure bildet faſt mit allen dieſen Alkalien (beſonders in Alkohol) lösliche baſiſche Salze und unlösliche Neutralſalze. Serullas bezeichnet dieſe Säure als ein gutes Mittel, die leichteſten Spuren dieſer Baſen aus einer weingeiſtigen Auflöſung niederzuſchlagen, ſelbſt wenn ſie als Salze darin enthalten ſind. Eine weingeiſtige Löſung von Jodſäure ſchlägt gleichfalls die im Waſſer aufgelöſten Salze nieder. Das Morphium verhält ſich auf eine eigenthümliche Weiſe; es zerſetzt die Jodſäure und macht das Jod frei.

Der Gerbſtoff bildet mit dieſen Baſen Zuſammenſetzungen, die häufig unlöslich ſind. Faſt alle ihre Salze werden durch Galläpfeltinktur gefällt; aber der Niederſchlag

löſt ſich in einem Ueberſchuſſe von Säure, oder ſelbſt im Alkohol wieder auf. Henri hat das reine Tannin als ein Prüfungsmittel für die Chinarinden vorgeſchlagen.

Wenn man in eine Auflöſung eines Hydrochlorats mit organiſcher Baſe eine verdünnte Löſung von Queckſilberdoppelchlorür gießt, ſo bildet ſich nach Caillot ein weißer, käſiger Niederſchlag, der durch Umrühren ſehr reichlich entſteht. Dieſer Niederſchlag iſt im Allgemeinen in Waſſer und Alkohol leicht löslich. Er iſt unkryſtalliſirbar, unveränderlich an der Luft. Sein Geſchmack erinnert an den des Queckſilberdoppelchlorürs und an den des angewendeten Hydrochlorats. Er iſt eine Zuſammenſetzung aus Queckſilberdoppelchlorür und dem Hydrochlorat der angewandten Baſe.

Die Hydriodate mit organiſcher Baſis bilden ähnliche Verbindungen mit dem rothen Queckſilberjodür.

Man ſieht hieraus, daß dieſe Salze ſich wie das ſalzſaure oder hydriodſaure Ammoniak verhalten.

3321. Im Allgemeinen kommen die organiſchen Baſen in den Vegetabilien nicht frei vor; ſie finden ſich darin mit mehr oder weniger ſtarken Säuren, welche ſie ſättigen, verbunden. Sie lieben vorzugsweiſe gewiſſe Pflanzenfamilien und oft findet ſich die nämliche Baſe in mehreren Arten desſelben Geſchlechtes. Man kann nicht ſagen, daß ſie irgend einem Organe eigenthümlich zukommen, wiewohl uns alles veranlaßt, zu glauben, daß ſie nicht auf zufällige Weiſe in dem Pflanzengewebe abgelagert ſind.

Nichts iſt leichter, als die Extraction der unlöslichen Baſen, weil es im Allgemeinen hinreicht, die vegetabiliſche Subſtanz mit Waſſer, das mittels Salzſäure angeſäuert iſt, zu behandeln. Nach einem angemeſſenen Aufkochen filtrirt man die Flüſſigkeit, welche das durch den Ueberſchuß von Säure aufgelöſte Alkali enthält, und neutraliſirt letztere mittels Ammoniak, Kalk oder Magneſia. Das freigewordene Alkali ſchlägt ſich in Flocken nieder, welche man reinigt.

Aber wenn das Alkali ſelbſt löslich iſt, kann dieſe Methode nicht mehr in Anwendung gebracht werden und man muß zu verſchiedenen Proceſſen ſeine Zuflucht nehmen, welche

für jeden einzelnen Fall beſonders auseinandergeſetzt werden ſollen.

3322. Die Zuſammenſetzung dieſer Baſen iſt in den neuſten Zeiten ein Gegenſtand der Verſuche verſchiedener Chemiker geworden. Nach den Kenntniſſen, welche man über dieſe Sache beſitzt, kommen ihnen folgende Formeln zu:

Cinchonin .	$C^{40} H^{22} Az^2 O$
Chinin . .	$C^{40} H^{24} Az^2 O^2 + H^4 O^2$
Aricin . .	$C^{40} H^{24} Az^2 O^3$
Strychnin .	$C^{60} H^{32} Az^2 O^3$
Brucin . .	$C^{64} H^{36} Az^2 O^6 + H^{12} O^6$
Morphin .	$C^{68} H^{36} Az^2 O^6 + H^4 O^2$
Codein . .	$C^{62} H^{40} Az^2 O^5 + H^4 O^2$
Narkotin .	$C^{80} H^{40} Az^2 O^{12}$
Narcein .	$C^{64} H^{48} Az^2 O^{16}$
Delphin .	$C^{54} H^{38} Az^2 O^2$
Veratrine .	$C^{68} H^{43} Az^2 O^6$

Es iſt leicht einzuſehen, daß dieſe Baſen ein beträchtliches Atomgewicht und in Folge hievon eine ſchwache Sättigungscapacität haben.

Man kann die Bemerkung machen, daß die Sauerſtoffmengen, welche ſie enthalten, in keinem Verhältniß mit ihrer Sättigungscapacität ſtehen und daß ſie nicht, um Neutralſalze zu bilden, Mengen von Säuren, die ihrem Sauerſtoffe proportional ſind, aufnehmen. Der Kohlenſtoff, der Waſſerſtoff weichen in ihnen in quantitativer Hinſicht nicht weniger, als der Sauerſtoff, von einander ab und zeigen kein beſtändiges Verhältniß unter ſich.

Ein einziges von ihren Elementen, der Stickſtoff, ſcheint conſtant und es iſt bemerkenswerth, daß ſeine Menge genau dieſelbe iſt, welche ein Aequivalent Ammoniak enthalten würde. Man würde jedoch Unrecht haben, wenn man ſich unbedingterweiſe auf dieſe Regel verlaſſen wollte. Man kann immer, indem man das Atom verdoppelt oder halbirt, es auf dieſe Menge von Stickſtoff zurückführen, aber man ſetzt ſich der Gefahr aus, ſie um ihres Sättigungsverhältniſſes willen als Analoga verſchiedener Salze zu betrachten. Man muß alſo für jede einzelne Baſe das Atom aus der

Unterſuchung der Salze, unabhängig von der Elementaranalyſe, ermitteln.

Man würde hienach glauben können, daß dieſe Baſen Ammoniak enthielten und dieſem ihren alkaliſchen Charakter verdankten. Aber dieſe Meinung kann nicht gegründet ſeyn, denn das Ammoniak wäre nothwendigerweiſe mit einem andern Stoffe verbunden, und würde dennoch nichts von ſeiner eigenthümlichen Sättigungscapacität verloren haben — was unmöglich wäre. Ich habe vor zehn Jahren in meinen Vorleſungen die organiſchen Alkalien mit dem Harnſtoff verglichen, und ich ſehe keinen Grund, die Sache aus einem andern Geſichtspunkte zu betrachten. Wie jene, ſo bildet der Harnſtoff beſtimmte Salzverbindungen; er zeigt eine ähnliche Zuſammenſetzung und vielleicht auch eine ähnliche Sättigungscapacität. Ich würde alſo geneigt ſeyn, die organiſchen Alkalien als Amide zu betrachten, hervorgehend aus der Einwirkung des Ammoniaks auf, vor ihrer Bildung vorhandne, Säuren. Wir kennen gegenwärtig neutrale und ſaure Amide; nichts ſteht der Exiſtenz baſiſcher Amide entgegen. Wie es ſich auch hiemit verhalte, ſo iſt offenbar, daß man die eigentliche Beſchaffenheit der vegetabiliſchen Alkalien nicht kennt und daß man ſogar bis jetzt ſich keine Mühe gegeben hat, dieſelbe zu erforſchen. Die Chemiker, welche ſie unterſucht haben, ſind im Allgemeinen von den Geſichtspunkten der alten Schule der organiſchen Chemie ausgegangen, und haben die Sache nicht im Geiſte der neuen Schule betrachtet.

3323. Die Theorie, welche man hinſichtlich der Ammoniakſalze und der Aetherarten vorſchlägt, findet hier einen wichtigen Anſtoß, denn man kann ſie nicht auf dieſe Baſen anwenden, da nichts berechtigt, dieſe als Oxyde eines zuſammengeſetzten Metalls zu betrachten.

In der That verbinden ſie ſich rein und einfach mit den Waſſerſtoffſäuren, ohne einen Verluſt zu erleiden, nach Art des Ammoniaks. Man würde alſo annehmen müſſen, wenn man kein ſalzſaures Salz zulaſſen will, daß der Waſſerſtoff der Waſſerſtoffſäure ſich mit der Baſe vereinigt, um ſie in ein Metall zu verwandeln, und daß dieſes ſeinerſeits ſich mit

dem negativen Element der Waſſerſtoffſäure vereinigt, um ein Chlorür oder eine analoge Zuſammenſetzung zu bilden; wie man dies z. B. in Bezug auf das ſalzſaure Ammoniak und den Chlorwaſſerſtoffäther anzunehmen vorſchlägt.

Nun würde aber, unter dieſer Vorausſetzung, die Baſe ſich nicht mit den Sauerſtoffſäuren verbinden können, ohne vorher das nöthige Waſſer gebunden zu haben, um durch den Waſſerſtoff deſſelben in Metall und durch ſeinen Sauerſtoff in Metalloxyd verwandelt zu werden. Aber die waſſerfreien, organiſchen Baſen, wie das Cinchonin und das Strychnin, bilden waſſerfreie Sulfate und verhalten ſich in dieſer Beziehung genau wie Metalloxyde. Man iſt alſo genöthigt, zuzugeben, daß ſie ſich unmittelbar mit dieſen Säuren verbinden, und daß ſie an und für ſich die Rolle von Baſen ſpielen, ohne daß es bei der gegenſeitigen Einwirkung der Dazwiſchenkunft des Waſſers irgend bedürfte.

Dennoch beweiſt die Geſammtheit der Thatſachen, daß dieſe Baſen ſich gegen die Sauerſtoffſäuren wie Sauerſtoffbaſen und gegen die Waſſerſtoffſäuren wie Waſſerſtoffbaſen verhalten.

Wir haben oben nur von waſſerfreien Baſen geſprochen. Die mit Hydratwaſſer verbundenen verlieren ihr Waſſer, indem ſie mit den Waſſerſtoffſäuren Salze bilden, behalten es aber bei ihrer Vereinigung mit den Sauerſtoffſäuren.

Cinchonin. Chinin. Aricin.

Fourcroy, Ann. de Chim. VIII, 113. — Vauquelin, Ann. de Chim. LIX, 130. — Gomes, Edinb. med. Journ., Octob. 1811. — Pelletier u. Caventou, Ann. de chim. et de phys. XV, 291. u. 337. — Badollier, Ann. de chim. et de phys. XVII, 273. — Voreton, ebendaſelbſt XVII, 439. — Geiger, Mag. d. Pharm. VII, 44. — Callaud, Journ. de pharm. VIII, 163. — Pelletier u. Dumas, Schweigg. J., n. R. X, 83. — Baup, Trommsd. J. X, 130. — Henri, Journ. de pharm. XI, 334. — Henri u. Plisson, Journ. de pharm. III, 268. — Henri u. Delondre, Journ. de pharm. XX, 157. — Liebig, Pogg. Ann., XXI, 24. u. 93.

3324. Die ausgezeichnet fieberwidrigen Kräfte der Chinarinden haben ſeit langer Zeit die Chemiker aufgefordert, die Analyſe dieſer ſchätzbaren Rinde zu unternehmen. Jeder ſchmeichelte ſich, die wirkſamen Principien, deren Exiſtenz man darin vermuthete, für ſich darzuſtellen. Aber ungeachtet der Bemühungen von Fourcroy, von Vauquelin und von mehreren anderen ausgezeichneten Chemikern, welche dieſe Unterſuchungen zum Gegenſtande bedeutender Arbeiten machten, wurde die Beſchaffenheit dieſer Principien nicht eher erkannt, als bis zu der Zeit, wo die Exiſtenz der vegetabiliſchen Alkalien ſelbſt außer Zweifel geſetzt worden war.

Wirklich war der Doctor Gomès in Liſſabon dahingelangt, den wirkſamen Stoff der grauen Chinarinde für ſich darzuſtellen, doch ohne ſeine Beſchaffenheit zu erkennen. Er erhielt ihn, indem er das weingeiſtige Extract dieſer Rinde in deſtillirtes Waſſer einrührte, die Auflöſung abdampfte und das neue Extract mit einer Auflöſung von Kali behandelt. Indem er die Miſchung filtrirte, erhielt er auf dem Filtrum das wirkſame Princip, welches er mit dem Namen Cinchonin bezeichnete. Er reinigte es, indem er es in Alkohol auflöſte; die Abdampfung der Flüſſigkeit lieferte das Cinchonin in Kryſtallen.

Pelletier und Caventou nahmen im Jahr 1820 die Arbeit von Gomès wieder auf und entdeckten in dem Stoffe, welchen er erhalten hatte, die Eigenſchaften eines vegetabiliſchen Alkali; ſie veränderten den Namen Cinchonin in Cinchonine, um die für die zu dieſer Zeit bekannten organiſchen Baſen (im Franzöſiſchen) angenommene Endigung beizubehalten. Sie erkannten zu gleicher Zeit, daß die verſchiedenen Chinaſorten nicht alle daſſelbe Princip enthalten. Die gelbe China lieferte ihnen das Chinin, das die Therapie ſich ſogleich aneignete und woran ſie ein ſo treffliches Mittel erlangte. Sie lehrten die Eigenſchaften und die zahlreichen Verbindungen dieſer beiden organiſchen Baſen genau kennen. Die Entdeckung des Chinins macht Epoche in der Wiſſenſchaft, wegen der unbeſtreitbaren Wichtigkeit der Dienſte, welche es der Heilkunſt täglich leiſtet.

Man findet im Handel drei Hauptſorten von Chinarinden, die ſich durch ihre phyſikaliſchen Eigenſchaften und durch die Beſchaffenheit oder die quantitativen Verhältniſſe der in ihnen vorkommenden wirkſamen Principien ſehr von einander unterſcheiden.

Die graue Chinarinde, die für den mediziniſchen Gebrauch wenig Intereſſe hat, verdankt ihre Wirkſamkeit der Gegenwart des Cinchonins, das ſich in großer Menge darin findet. Auch wendet man ſie immer an, wenn es ſich darum handelt, dieſes Alkali zu bereiten.

Die gelbe Chinarinde, in welcher Pelletier und Caventou das Chinin entdeckt haben, wird ausſchließlich zur Bereitung dieſer Baſe angewandt.

Die rothe Chinarinde, in welcher Cinchonin und Chinin in ungefähr gleichen Verhältniſſen vorkommen, iſt ſehr geſchätzt und ſteht höher im Preiſe als die vorigen, weshalb es nicht angeht, ſie zur Extraction anzuwenden.

Endlich hat in den neuſten Zeiten Pelletier eine neue Baſe kennen gelehrt, das Aricin, welches er aus einer für China verkauften Rinde gewonnen hat, die wahrſcheinlich von einem Baume derſelben Familie kommt.

Das Cinchonin, das Chinin und das Aricin ſind einander ſehr ähnlich. Ihre Zuſammenſetzung, ihre Eigenſchaften und ihr Vorkommen fordern gleichmäßig dazu auf, ſie in eine kleine Familie zu vereinigen, wie hier geſchieht.

Cinchonin.

3325. Pelletier und Caventou wendeten folgende Methode an, um ſich das reine Cinchonin zu verſchaffen. Man behandelt in der Wärme 2 Kilogr. gröblich gepulverter, grauer Chinarinde mit 6 Kilogr. Alkohol. Man wiederholt dieſe Behandlung viermal, gießt die weingeiſtigen Tinkturen zuſammen und deſtillirt ſie, um allen Alkohol zu entfernen, nachdem man vorher zwei Litres Waſſer hinzugefügt hat. Man filtrirt den trüben Rückſtand, der auf dem Filtrum eine röthliche Subſtanz von harzigem Anſehen zurückläßt, welche man mit Waſſer, das man durch Kali leicht

alkaliniſch gemacht hat, auswäſcht, bis die Flüſſigkeiten farblos bleiben. Die auf dem Filtrum zurückgebliebene Materie iſt, nach hinreichendem Auswaſchen mit deſtillirtem Waſſer, grünlichweiß, ſehr ſchmelzbar, löslich in Alkohol und kryſtalliſationsfähig. Es iſt das Cinchonin, welches jedoch noch eine gewiſſe Menge ſchmieriger Materie enthält.

Um es zu reinigen, löſt man es in ſehr verdünnter Salzſäure auf; man erhält eine goldgelbe Flüſſigkeit, die man unter Einwirkung einer gelinden Wärme mit Magneſia behandelt. Die ſchwache Säure löſt das Cinchonin und wenig von der ſchmierigen Materie auf; die im Ueberſchuß angewendete Magneſia zerſetzt das Hydrochlorat des Cinchonins und bildet einen Niederſchlag, welcher das Cinchonin, gemengt mit dem Ueberſchuß von Magneſia, enthält. Das Gemenge nach ſeinem gänzlichen Erkalten auf ein Filtrum gebracht, wird mit Waſſer ausgewaſchen, welches anfangs gelb gefärbt wird; man hört auf, wenn das Waſſer farblos bleibt. Der im Waſſerbade ausgetrocknete Niederſchlag wird zu dreien Malen mit ſiedendem Alkohol behandelt, welcher das Cinchonin auflöſt. Die Auflöſungen geben durch Abdampfung nadelförmige, ſchmutzigweiße Kryſtalle. Man löſt ſie wieder in Alkohol auf, bringt die Auflöſung von neuem zum Kryſtalliſiren und erhält alsdann eine kryſtalliniſche, ſehr weiße und glänzende Materie.

Man kann auch ſehr weiße Kryſtalle erhalten, indem man die erſten Produkte kalt mit Schwefeläther wäſcht. Dieſe Kryſtalle ſind ſehr reines Cinchonin.

Da von dem Cinchonin keine Anwendung gemacht wird, ſo geſchieht es ſelten, daß man in den Fall kommt, es für ſich darzuſtellen. Man benutzt die Mutterlaugen, welche bei der Extraction des ſchwefelſauren Chinins erhalten werden und viel Cinchoninſulfat enthalten, um daraus dieſe letztere Baſe zu gewinnen. Wenn man graue Chinarinde zu behandeln hätte, um daraus das Cinchonin zu gewinnen, ſo würde es beſſer ſeyn, eine Methode anzuwenden, ähnlich jener, durch welche man das Chinin aus der gelben Chinarinde bereitet, als ſich des urſprünglichen Verfahrens von Pelletier und Caventou zu bedienen.

3326. Das durch langſame Abdampfung aus ſeiner weingeiſtigen Löſung erhaltene Cinchonin erſcheint in dünnen prismatiſchen Nadeln; bei raſcher Abdampfung ſetzt es ſich in weißen, dem Lichte durchgänglichen, kryſtalliniſchen Platten ab.

Es iſt ſehr wenig löslich in Waſſer; es verlangt ſein zweitauſendfünfhundertfaches Gewicht ſiedenden Waſſers, um ſich aufzulöſen; beim Erkalten wird die Flüſſigkeit durchaus opaleſcirend, was beweiſt, daß das Cinchonin in der Kälte noch weniger löslich iſt.

Das Cinchonin hat einen eigenthümlich bittern Geſchmack; aber dieſer Geſchmack braucht lang, um ſich zu entwickeln, und iſt wenig intenſiv, wegen der Schwerlöslichkeit der Subſtanz. Wird es durch Verbindung mit Säuren löslich gemacht, ſo wird ſein Geſchmack ſehr bitter, zuſammenziehend und nachhaltig, ganz ähnlich jenem eines concentrirten Chinadecoctes, außer daß er weniger adſtringirend iſt. Der Luft ausgeſetzt, verändert ſich das Cinchonin nicht. Die Wärme übt einen merkwürdigen Einfluß auf daſſelbe aus. In einer etwas weiten Röhre gelind erhitzt, geräth gehörig trocknes Cinchonin nicht ins Schmelzen, ſondern liefert ein kryſtalliniſches Sublimat. Man hat geglaubt, während das Cinchonin ſelbſt ſich verflüchtigt; aber man hat dies ohne Beweis angenommen; es würde gut ſeyn, dieſes Sublimat zu unterſuchen.

Das Cinchonin iſt ſehr löslich in Alkohol, beſonders unter Beihülfe der Wärme; eine weingeiſtige Löſung, bei der Siedhitze geſättigt, kryſtalliſirt beim Erkalten; dieſe Löſungen ſind ſehr bitter.

Es löſt ſich in Aether auf; doch iſt es darin viel weniger löslich als in Alkohol, beſonders in der Kälte; es löſt ſich auch, wiewohl in ſehr geringer Menge, in den fixen und beſſer in den flüchtigen Oelen, wenigſtens im Terpentinöl. Letzteres, bei einem höheren Wärmegrade damit geſättigt, läßt es größtentheils, in kryſtalliniſcher Geſtalt, bei dem Erkalten wieder fallen; aus ſeinen Auflöſungen in den fixen Oelen ſcheidet es ſich nicht aus.

Es vereinigt ſich nicht mit den verbrennlichen Stoffen, noch mit denjenigen unter deren Sauerſtoffverbindungen, welche nicht ſauer ſind. Wenn man das Cinchonin mit Jod unter dem Einfluſſe des Waſſers behandelt, ſo verſchwindet das Jod, die Baſe löſt ſich auf und die Flüſſigkeit bleibt in der Wärme durchſichtig, aber beim Erkalten fällt ein weißes Pulver nieder.

Das Cinchonin enthält:

40 At. Kohlenſtoff . .	1528,75	78,67
22 At. Waſſerſtoff . .	137,27	7,06
2 At. Stickſtoff . .	177,03	9,11
1 At. Sauerſtoff . .	100,00	5,16
	1942,05	100,00

3327. Baſiſch ſchwefelſaures Cinchonin. Das Cinchonin verbindet ſich, wie Baup gezeigt hat, in zwei Verhältniſſen mit der Schwefelſäure. Das baſiſch-ſchwefelſaure Salz kryſtalliſirt in rhomboidalen Prismen von 83° und 97°. Dieſe gewöhnlich ſehr kurzen Kryſtalle ſind am Ende abgeſtumpft oder ſchief abgeſchnitten. Dieſes Salz iſt in ungefähr 6 Theilen Alkohol von 0,85 Dichte und in 11 Theilen abſolutem Alkohol bei 13° löslich. Es löſt ſich in ungefähr 54 Theilen Waſſer bei gewöhnlicher Temperatur. Es beſteht aus

2 At. Cinchonin . .	3884,10	84,3
1 At. Schwefelſäure .	501,16	10,8
4 At. Waſſer . . .	225,00	4,9
	4610,26	100,0

In einem Trockenofen bis zu 120° erhitzt, verliert dieſes Salz all ſein Kryſtallwaſſer und verbleibt gänzlich trocken.

Neutrales ſchwefelſaures Cinchonin. Indem man dem baſiſch-ſchwefelſauren Cinchonin Schwefelſäure zufügt und die Auflöſung abdampft, bis zur Bildung eines Häutchens, erhält man nach Verlauf von einiger Zeit das neutrale Salz in Kryſtallen.

Das neutrale ſchwefelſaure Cinchonin iſt farblos, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unveränderlich; aber bei etwas erhöhter Temperatur oder wenn die Luft ſehr trocken iſt, wird es etwas dunkel. Es verwittert ſchnell,

wenn man es einer gelinden Wärme ausſetzt. Es kryſtalliſirt in rhomboidalen Octaedern, die ſelten vollſtändig ſind; dieſe Kryſtalle laſſen ſich ſehr leicht in ſenkrechter Richtung zur großen Axe in glatte und glänzende Blätter ſpalten.

Dieſes Salz iſt in ungefähr der Hälfte ſeines Gewichtes Waſſer von 14° löslich. Es löſt ſich in etwas weniger als ſeinem eigenen Gewichte Alkohol von einer Dichtigkeit von 0,85 bei 14° und in einem gleichen Gewichte abſoluten Alkohols bei der nämlichen Temperatur. Der Schwefeläther löſt es nicht.

Es enthält

1 At. Cinchonin . .	1942,05	67,24
1 At. Schwefelſäure .	501,16	17,24
16 At. Waſſer . . .	900,00	15,52
	3343,21	100,00

Salzſaures Cinchonin. Dieſes Salz, ſo wie man es erhält, indem man das Cinchonin mit ſchwacher Salzſäure genau neutraliſirt, ſcheint ein baſiſches Salz zu ſeyn. Es iſt ſehr löslich in Waſſer. Es kryſtalliſirt in Nadeln von nicht näher beſtimmbarer Form. Es iſt löslich in Alkohol; der Schwefeläther löſt nur Spuren davon. Es ſchmilzt bei einer geringeren Temperatur, als jene des ſiedenden Waſſers. Es enthält, nach Pelletier und Caventou:

2 At. Cinchonin . .	3884,10	89,5
1 At. Salzſäure . .	455,14	10,5
	4339,24	100,0

Das trockne Cinchonin, der Einwirkung des trocknen Salzſäuregaſes ausgeſetzt, verbindet ſich mit ihm und bildet eine Zuſammenſetzung, die Liebig als das neutrale Salz betrachtet. Sie enthält

1 At. Cinchonin . .	1942,05	81,0
1 At. Salzſäure . .	455,14	19,0
	2397,19	100,0

Salpeterſaures Cinchonin. Um das ſalpeterſaure Cinchonin zu erhalten, muß man ſehr verdünnte Salpeterſäure anwenden, denn im concentrirten Zuſtande wirkt dieſe Säure auf die Beſtandtheile des Cinchonins zerſetzend ein. Dieſes Salz zeigt einen merkwürdigen Charakter; wenn ſeine

Löſung hinreichend concentrirt iſt, ſo ſcheidet ſich, ſowohl in der Hitze als in der Kälte, ein Theil des ſalpeterſauren Salzes in Kügelchen von ölichtem Anſehen aus. Wenn man dieſe Kügelchen mit Waſſer übergießt, ſo verwandeln ſie ſich nach Verlauf von einigen Tagen in eine Gruppe ſehr regelmäßiger Kryſtalle. Dieſer Chararakter unterſcheidet das Cinchonin und das Chinin, welches ihn ebenfalls beſitzt, von den übrigen organiſchen Alkalien.

Chlorſaures Cinchonin. Es wird erhalten, indem man das Cinchonin in Chlorſäure auflöſt. Es kryſtalliſirt in ſchönen, anſehnlichen, vollkommen weißen Büſcheln. Es ſchmilzt anfangs bei Einwirkung der Hitze; aber indem es noch mehr erwärmt wird, zerſetzt es ſich explodirend. Es iſt weniger ſchmelzbar und zerſetzt ſich ſchneller, als das chlorſaure Chinin. Nach Serullas enthält dieſes Salz $Ch^2 O^5 + 2$ Cinch.

Jodſaures Cinchonin. Wird aus gelöſter Jodſäure und Cinchonin bereitet. Man erhält durch Abdampfung ſehr feine prismatiſche Kryſtalle, die ſich büſchelförmig gruppiren, ähnlich dem Amianth. Serullas hat darin $I^2 O^5 + 2$ Cinch. gefunden.

Phosphorſaures Cinchonin. Das phosphorſaure Cinchonin iſt ſehr löslich, giebt nur Rudimente von Kryſtallen oder erſcheint in Geſtalt durchſcheinender Platten.

Arſenikſaures Cinchonin. Die Arſenikſäure bildet mit dem Cinchonin ein neutrales, ſehr lösliches, ſchwer kryſtalliſirendes Salz.

Eſſigſaures Cinchonin. Die Eſſigſäure löſt das Cinchonin auf; die Flüſſigkeit iſt immer ſauer, welchen Ueberſchuß von Cinchonin man auch angewendet haben möge. Dieſes eſſigſaure Salz läßt, wenn es mit Hülfe der Wärme abgedampft wird, beim Erkalten kleine Körner oder durchſichtige Splitter fallen. Dieſe kleinen Kryſtalle ſind, abgewaſchen, nicht mehr ſauer und wenig löslich. Wenn man es dagegen langſam bis zur Trockne abdampft, ſo giebt es eine gummichte Maſſe, welche das kalte Waſſer in ſaures Acetat, das ſich auflöſt, und in baſiſches Acetat, das auf dem Grunde der

Flüſſigkeit zerſetzt. Ein Ueberſchuß von Säure bewirkt die gänzliche Auflöſung des Salzes.

Sauerkleeſaures Cinchonin. Die Sauerkleeſäure bildet mit dem Cinchonin ein neutrales Salz, das in der Kälte ſehr wenig löslich iſt und löslicher wird, wenn man einen Ueberſchuß von Säure hinzufügt. Man erhält es leicht, indem man ſauerkleeſaures Ammoniak in die Auflöſung eines neutralen und löslichen Cinchoninſalzes bringt. Es bildet ſich auf der Stelle ein weißer, in kaltem Waſſer unlöslicher Niederſchlag, von dem jedoch das ſiedende Waſſer ſehr erhebliche Quantitäten auflöſt. Die Sauerkleeſäure, im Ueberſchuß zugeſetzt, löſt ihn leicht wieder auf; dieſes Salz iſt ſehr löslich in Alkohol, beſonders in der Wärme; ein Theil davon ſchlägt ſich beim Erkalten nieder.

Weinſteinſaures Cinchonin. Das weinſteinſaure Cinchonin iſt wenig löslich; die alkaliſchen Tartrate fällen auch die löslichen Cinchoninſalze. Dieſes Salz iſt jedoch löslicher, als das vorhergehende.

Gallusſaures Cinchonin. Die Gallusſäure bildet mit dem Cinchonin ein neutrales, in der Kälte wenig lösliches Salz; dieſes Salz iſt löslicher in der Wärme. Beim Erkalten trüben ſich die Flüſſigkeiten, die es enthalten, und werden milchicht; aber nach Verlauf von einigen Stunden klären ſie ſich und man findet das gallusſaure Cinchonin in Geſtalt kleiner, körniger, durchſichtiger Kryſtalle.

Die Cinchoninſalze, welche man als neutrale betrachtet hat, könnten als Ueberſalze (ſaure Salze) betrachtet werden; die baſiſchen Salze würden dann Neutralſalze und das Atomgewicht des Cinchonins das doppelte ſeyn. Dieſe Bemerkung läßt ſich auf das Chinin und wahrſcheinlich auf alle anderen organiſchen Baſen anwenden.

Chinin.

3328. Man kann dieſes wichtige vegetabiliſche Alkali aus der gelben Chinarinde gewinnen, indem man das Verfahren anwendet, welches Pelletier und Caventou zur Bereitung des Cinchonins aus der grauen Chinarinde urſprünglich befolgten. Aber es iſt jetzt einfacher, ſich zu deſ-

ſen Bereitung des im Handel vorkommenden ſchwefelſauren Chinins zu bedienen. Man löſt es in Waſſer auf und fällt das Chinin durch eine verdünnte Auflöſung eines Alkali. Man gebraucht hiezu vorzugsweiſe das Ammoniak; das Chinin ſchlägt ſich in weißen Flocken nieder, die ſich gewöhnlich während ihres Abtrocknens ein wenig färben.

Das Chinin kryſtalliſirt nur mit Schwierigkeit. Lange Zeit hindurch glaubte man, man könne es in dieſer Geſtalt nicht erhalten. Pelletier hat zuerſt gezeigt, daß, wenn man es in Alkohol bei 40 Grad auflöſt und die Auflöſung an einem kalten und trocknen Orte ſtehen läßt, man, mittels freiwilliger Verdunſtung, ſeidenähnliche Büſchel von nicht näher beſtimmbarer Form erhält.

Man erhält es auch mittels des Alkohols kryſtalliſirt, indem man in dieſem Vehikel in der Wärme den weißen Niederſchlag auflöſt, welchen man durch Fällung des ſchwefelſauren Chinins mit Ammoniak erhält. Man fügt der heißen Auflöſung ein wenig Ammoniak bei, und beim Erkalten der Flüſſigkeit erhält man das Chinin in ſehr feinen, glänzenden, ſeidenartigen Nadeln, gänzlich frei von Ammoniak.

Endlich haben neuerdings Henri und Delondre folgendes Verfahren angegeben. Man nimmt ein kryſtalliſirtes und ſehr reines Chininſalz, löſt es in einer großen Menge Waſſer auf und fällt das Chinin mittels Ammoniak. Wenn der Niederſchlag ausgewaſchen iſt, löſt man ihn in ſchwachem Alkohol auf und fügt Waſſer zu der Auflöſung, bis ſie milchicht wird. Man läßt ſie an der freien Luft ſtehen und in wenigen Tagen verwandeln ſich die in Form eines flüſſigen Harzes niedergeſchlagenen Theile in ſtrahlige Kryſtalle. Die Wände des Gefäßes bedecken ſich noch mit ähnlichen Kryſtallen, welche die Form langer, ſechsſeitiger Prismen haben, welche verwittern.

3329. Das kryſtalliſirte Chinin iſt ein Hydrat. Wenn man dieſe Kryſtalle der Einwirkung der Hitze unterwirft, erweichen ſie ſich anfangs; ſodann verwandeln ſie ſich in ein weißes Pulver. Sie verändern ihren Zuſtand nicht bis über 150 bis 155° C. hinaus, bei welcher Temperatur ſie ſchmel-

zen, indem ſie Waſſer verlieren. Das ſchnell abgekühlte Chinin wird nachgehends gelb, durchſcheinend und zerreiblich, wie Kolophonium. Wenn es ſehr rein iſt und man es nach dem Schmelzen langſam in den feſten Zuſtand übergehen läßt, ſo nimmt es ein gewäſſertes Anſehen und einen faſrigen Bruch an und wird dunkel. In allen Fällen iſt es, einmal geſchmolzen, waſſerfrei. Durch Reibung wird es ſtark elektriſch und nimmt Harzelektricität an.

Das niedergeſchlagene und das kryſtalliſirte Chinin befinden ſich alſo, eines wie das andere, im Hydratzuſtande. Das waſſerfreie Chinin, in Berührung mit Waſſer, ſchwillt nach Verlauf von einiger Zeit auf, ſpaltet ſich und geht in den Zuſtand des Hydrats zurück.

Das Chinin beſitzt einen ſehr bittern Geſchmack, welcher ganz an die Bitterkeit der Chinarinde ſelbſt erinnert. Es iſt viel bitterer als das Cinchonin. Es ſtellt die blaue Farbe des durch eine Säure gerötheten Lakmuspapieres wieder her und bildet mit den Säuren völlig beſtimmte Salze, welche alle ein eigenthümliches, perlmutterartiges Anſehen haben. Es iſt etwas löslich in Waſſer, denn ein Theil Chinin löſt ſich in 200 Theilen ſiedenden Waſſers auf. Der Alkohol löſt es in großer Menge auf und läßt es gewöhnlich in Geſtalt einer weichen, klebrigen Materie zurück, welche an der Luft hart wird und ein harzichtes Anſehen annimmt. Es löſt ſich in größerer Menge im Aether auf, als das Cinchonin.

Das waſſerfreie Chinin iſt von Pelletier und mir analyſirt worden. Liebig hat ſeitdem dieſe Analyſe berichtigt und gefunden, daß dieſer Stoff folgende Zuſammenſetzung hat:

40 At. Kohlenſtoff . .	1528,75	74,39
24 At. Waſſerſtoff . .	149,75	7,25
2 At. Stickſtoff . . .	177,03	8,62
2 At. Sauerſtoff . .	200,00	9,74
	2055,53	100,00

Bei der Bearbeitung der Chinarinden zur Gewinnung dieſer Baſe erhält man gewöhnlich, welche Extractionsmethode man auch anwenden möge, ein Gemenge von Chinin und Cinchonin, entweder für ſich oder im Salzzuſtande. Um

beide zu trennen, wenn ſie frei ſind, löſt man ſie in Alkohol auf und verdampft die Auflöſung bis zu einem gewiſſen Punkte: das Cinchonin kryſtalliſirt beim Erkalten und das löslichere Chinin bleibt, mit einer kleinen Quantität Cinchonin gemengt, in der Auflöſung zurück. Indem man dieſe Behandlung wiederholt, gelangt man faſt bis zu einer vollkommenen Reinigung. Man kann noch das Gemenge mit Aether digeriren laſſen, welcher das Chinin auflöſt und das Cinchonin zurückläßt.

Wenn die beiden Baſen im Zuſtande des Sulfates vorhanden ſind, ſo concentrirt man die Auflöſung bis zu einem gewiſſen Punkte; das ſchwefelſaure Chinin kryſtalliſirt zuerſt, da es weniger löslich iſt; die Mutterlauge enthält noch das ſchwefelſaure Cinchonin, gemengt mit einer kleinen Quantität ſchwefelſauren Chinins.

3330. Schwefelſaure Chininſalze. Es exiſtiren zwei Chininſulfate: ein neutrales Sulfat und ein baſiſches. In der Heilkunde wendet man gewöhnlich das letztere von dieſen beiden Salzen an.

Die ausgezeichnet fieberwidrigen Kräfte der ſchwefelſauren Chininſalze haben ihnen, als Arzneimitteln, eine hohe Wichtigkeit verſchafft. Ihre Bereitung geſchieht nach einem ſehr großen Maßſtabe und bildet einen neuen Zweig der Induſtrie, womit Pelletier und Caventou ihr Vaterland bereichert haben. In Frankreich wird der größte Theil des in der ganzen civiliſirten Welt verbrauchten ſchwefelſauren Chinins bereitet, was dieſes Produkt zu einem ſehr erheblichen Ausfuhrartikel macht. Blos in Paris bereitet man nicht weniger als 120,000 Unzen des Jahres.

Man kennt mehrere Verfahrungsarten, um die ſchwefelſauren Chininſalze aus den Chinarinden zu gewinnen. Ich will jetzt in einige Einzelheiten dieſes Gegenſtandes eingehen.

Pelletier und Caventou behandelten die gelbe Chinarinde mit Alkohol, dampften die weingeiſtige Tinktur in verſchloſſenen Gefäßen ab, und behandelten dann den Rückſtand neuerdings mit Salzſäure, welche das Chinin und zu gleicher Zeit einige andere Stoffe auflöſte. Man behandelte ſodann dieſes unreine, ſalzſaure Chinin mit Magneſia im

Ueberſchuſſe, die das Chinin fällte. Man wuſch dieſe mit dem Ueberſchuſſe von Magneſia gemengte Baſe mit reinem Waſſer aus. Endlich löſte man das Chinin in Alkohol auf und erhielt es nach der Verdampfung des Alkohols im Zuſtande ſehr großer Reinheit. Hierauf behandelte man es mit ſchwacher Schwefelſäure, um es in Sulfat zu verwandeln.

Dieſes langwierige und koſtſpielige Verfahren war als analytiſcher Proceß angegeben worden. Wie jedoch das Chinin als Arzneimittel angenommen wurde, war es nöthig, vortheilhaftere Wege aufzuſuchen. Henri d. j. lehrte ein kurzes und öconomiſches Verfahren kennen, welches hauptſächlich darin beſteht, daß die Chinarinde mit angeſäuertem ſiedendem Waſſer, welches das Chinin herauszieht, behandelt und ſtatt der Magneſia Kalk angewendet wird, um das ſo gebildete Chininſalz zu zerſetzen. Dieſes Verfahren iſt, mit einigen dabei angebrachten Abänderungen, wirklich dasjenige, welches zur Bereitung des ſchwefelſauren Chinins im Großen angewendet wird. Folgendes iſt ungefähr der Gang des Proceſſes.

Man pulvert die gelbe Chinarinde und bringt ſie mit 8 bis 10 Theilen Waſſer, dem man 12 Procente concentrirte Schwefelſäure oder beſſer 25 Procente Salzſäure beimiſcht, zum Sieden. Man unterhält das Sieden wenigſtens eine Stunde lang. Dieſen Abſud ſeiht man darauf durch Leinwand und unterwirft den Rückſtand einem zweiten und ſelbſt einem dritten Aufkochen, indem man dieſelben Quantitäten Waſſer und um die Hälfte weniger Säure anwendet. Dieſes Abkochen ſetzt man ſo lange fort, bis der Satz keinen Geſchmack mehr hat.

Wenn die Abſüde kalt ſind, fügt man Kalkmilch in kleinen Portionen hinzu, indem man das Ganze ohne Unterlaß ſorgfältig umrührt, um die Wirkung dieſer Baſe auf die ſaure Flüſſigkeit zu begünſtigen. Man unterſucht von Zeit zu Zeit die Flüſſigkeit mit Hülſe von Reactionspapieren. Man muß einen Ueberſchuß von Kalk beifügen, damit er mit der färbenden Materie einen unlöslichen Lack bilde. Ohne dieſe Vorſicht würde man die Behandlung erſchweren und die Produkte würden von ſchlechter Qualität ſeyn. Sobald

der Abſud alkaliniſch geworden iſt, verliert er ſeine röthliche Farbe und geht ins dunkelgraue über; es bildet ſich ſogleich ein flockiger Niederſchlag von röthlichgrauer Farbe.

Wenn der Abſatz gehörig zu Stande gekommen iſt, bringt man ihn auf Leinwand und läßt ihn abtropfen; dann preßt man ihn unter allmählig vermehrtem Drucke aus.

Die ablaufenden Flüſſigkeiten, ſowohl von der Leinwand als von der Preſſe, werden in ein Gefäß geſammelt; ſie geben nach längerer Zeit einen neuen Bodenſatz.

Man erhält alſo, mittels der Preſſe, den kalkhaltigen Niederſchlag in Form eines Kuchens, den man mit Alkohol behandeln muß, um das Chinin daraus abzuſcheiden. Einige laſſen dieſen kalkhaltigen Niederſchlag vor der Behandlung mit Alkohol vollkommen austrocknen; andere behandeln ihn unmittelbar damit; in dieſem letztern Falle iſt man genöthigt, ſtärkeren Alkohol anzuwenden. Da aber die Materie wenig Zuſammenhang hat, ſo durchdringt ſie der Alkohol leichter. Wenn man den Kuchen vollkommen abtrocknet, zerreibt man ihn nachher zu einem feinen Pulver; dann läßt man ihn in der Wärme mit Alkohol von 34° digeriren. Man wiederholt dieſes Digeriren, welches in verſchloſſenen Gefäßen im Waſſerbad geſchieht, ſo oft, als der Alkohol ſich noch merklich färbt und einen bittern Geſchmack annimmt. Aber die letzten Flüſſigkeiten werden bei Seite geſtellt, um damit kalkhaltige, noch nicht erſchöpfte Niederſchläge zu behandeln.

Die mit Chinin geſchwängerten, weingeiſtigen Flüſſigkeiten werden nun der Deſtillation unterworfen und man deſtillirt ungefähr drei Viertheile des angewandten Alkohols über. Zu dem Rückſtande fügt man mit Waſſer verdünnte Schwefelſäure, bis er das blaue Papier röthet. Man dampft eine, durch Erfahrung zu beſtimmende, angemeſſene Quantität der ſauren Flüſſigkeit ab, läßt ſie erkalten und findet ſie am andern Tage in eine Maſſe von Sulfat in nadelförmigen Kryſtallen verwandelt. Das Sulfat wird auf Leinwand geſammelt, wo man es abtropfen läßt, und unter allmählig verſtärktem Drucke ausgepreßt.

Man ſammelt die Mutterlaugen, um ſie nacheinander durch Abdampfen und Kryſtalliſiren beſonders zu behandeln. Es iſt jedoch vorzuziehen, ſie mit Waſſer zu verdünnen, das Chinin daraus durch Kalk zu fällen und dieſen Niederſchlag mit Alkohol und Schwefelſäure wieder vorzunehmen, wie bei der erſten Operation.

Da das Sulfat, wie es roh aus der Preſſe hervorgeht, nicht ſehr weiß iſt, ſo löſt man es in einer hinreichenden Menge ſiedenden Waſſers auf und läßt es dann einige Augenblicke mit Thierkohle ſieden, um es zu entfärben. Man filtrirt die Löſung in der Wärme und raſch, und ſammelt die klare Flüſſigkeit in Schüſſeln, wo man ihr oft etwas Schwefelſäure zuſetzt, um die Kryſtalliſation zu erleichtern, welche gewöhnlich am andern Tage vor ſich geht. Nach dieſer Zeit läßt man das Sulfat abtropfen, ſammelt es ſodann auf Hürden und trocknet es.

Dieſe Abtrocknung erfordert viel Sorgfalt; denn ſowie ſie ein wenig zu lang fortgeſetzt wird, verwittert das Salz und die Kryſtalle zerfallen zu Mehl.

Bei dieſem Verfahren liefert gewöhnlich ein Pfund gute Chinarinde drei Drachmen fünfzig bis ſechzig Gran ſchwefelſaures Chinin. Man kann noch einige Gran darüber gewinnen, aber man muß dann Alkohol von 40° bei der Behandlung gebrauchen, was den Vortheil wieder aufhebt.

Dieſe Fabrikation erfordert eine große Menge Alkohol, was ſie der immer unangenehmen Beaufſichtigung von Seiten der Agenten des Fiscus anheim giebt. Außerdem iſt der Preiß des bei den Operationen verloren gehenden Alkohols beträchtlich genug, ſo daß man Mittel geſucht hat, die Anwendung dieſes Vehikels zu umgehen. Nichts iſt, in dieſer Hinſicht, vorzüglicher, als das Verfahren, auf welches Pelletier, als Erfinder, ein Patent genommen hat. Wenn man ſich trockne Kuchen von Chinarinde und Kalk auf die gewöhnliche Weiſe verſchafft hat, behandelt man ſie mit Terpentinſpiritus, welcher das Chinin auflöſt. Dieſe Auflöſung wird mit Waſſer, welches mit Schwefelſäure angeſäuert iſt, umgerührt und läßt ſo das Chinin fallen, welches ſich in Sulfat verwandelt. Nach ruhigem Stehen ſchwimmt das

Öl obenauf und kann aufs neue angewendet werden, während das Sulfat, wie gewöhnlich, abgedampft wird. Es ſcheint, daß man bei dieſem Verfahren ein Zwanzigſtel Chinin weniger erhält, als bei dem vorigen, was ein Hinderniß iſt, ſich deſſen zu bedienen. Jedoch kann man hoffen, daß man bei einigen Abänderungen noch dahin gelangen wird, den ganzen Inhalt an Chinin auszuziehen. Jedenfalls würde, wenn man das Chinin in Amerika bereiten wollte, dieſes Verfahren wegen ſeiner Einfachheit den Vorzug vor allen andern verdienen.

3331. Ich muß noch zwei andere Verfahrungsweiſen erwähnen, welche weſentlich von den bisher beſchriebenen abweichen.

Badollier läßt einen Theil gelbe Chinarinde in acht Theilen Waſſer ſieden, welches mittels Aetzkalis alkaliniſch gemacht worden. Die ſiedende Flüſſigkeit muß einen ſtark laugenhaften Geſchmack haben. Nach einem viertelſtündigen Aufkochen entfernt man das Feuer und läßt ſie erkalten. Man ſeiht das Gemiſch unter Auspreſſen durch dichte Leinwand. Den Satz wäſcht man mehrere Male aus und bringt ihn unter die Preſſe. Wenn die China ausgelaugt iſt, ſo erwärmt man ſie gelind mit Waſſer und fügt nach und nach Salzſäure hinzu, bis die Flüſſigkeit ſauer iſt. Sobald ſie auf dem Punkt iſt, zu ſieden, filtrirt man ſie und fügt ſchwefelſaure Magneſia, ſodann Aetzkali hinzu. Man ſammelt den Niederſchlag, trocknet ihn und behandelt ihn mit Alkohol und Schwefelſäure.

Stoltze läßt einen Theil gepulverte Chinarinde mit dem ſechsfachen Gewichte Waſſer ſieden, wozu man Kalk fügt. Man drückt aus und läßt die ausgepreßte Maſſe mit einer Quantität Salzſäure digeriren, deren Gewicht dem ſechzehnten Theile des Gewichtes der Rinde gleich iſt. Man filtrirt die Auflöſung, concentrirt ſie und fällt ſie durch Aetzkali. Man erhält auf dieſe Weiſe ein Gemeng von Kalk und von Chinin, welches man mittels Alkohol trennt, oder auch unmittelbar durch verdünnte Schwefelſäure.

Dieſe Verfahrungsarten haben zum Zwecke, die vegetabiliſchen Alkalien in der Rinde ſelbſt zurückzubehalten, wäh-

rend man mittels des alkaliniſchen Waſſers die Säuren, die färbenden und extractiven Materien, das Gummi u. ſ. w. auflöſt. Sie werden jetzt wenig oder gar nicht angewendet, denn ſie ſind weit entfernt, den Werth des Proceſſes zu haben, welchen ich vorſtehend beſchrieben habe.

Man kann übrigens durch dieſe verſchiednen Proceſſe nach Willkühr das neutrale oder das baſiſche Sulfat erhalten, je nach der angewendeten Quantität Säure. Bei der Bereitung im Großen erhält man oft Gemenge von beiden. Gewöhnlich aber bereitet man das baſiſche Sulfat, welches zuerſt bekannt geworden iſt und für den mediciniſchen Gebrauch verſchiedene Vorzüge darbietet. Folgendes ſind übrigens die Eigenſchaften dieſer beiden Stoffe.

3332. Baſiſch ſchwefelſaures Chinin. Dieſes Salz verwittert ſchnell an der Luft. Es löſt ſich in 740 Th. Waſſer bei 13° und in ungefähr 30 Theilen bei 100° auf. Bei gewöhnlicher Temperatur bedarf es zu ſeiner Auflöſung achtzig Theile Alkohol von 0,85 Dichte. Siedender Alkohol löſt weit mehr davon auf. Nach angemeſſenem Abdampfen kryſtalliſirt dieſes Salz in ſchmalen, langen, leicht biegſamen, perlmutterartig glänzenden Splittern oder Nadeln. Wird es erhitzt, ſo ſchmilzt es leicht und iſt alsdann geſchmolzenem Wachſe ähnlich. Bei erhöhter Temperatur nimmt es eine ſchöne rothe Farbe an und verbrennt endlich, ohne einen Rückſtand zu laſſen. Das kryſtalliſirte baſiſche Sulfat enthält

2 At. Chinin	4111,06	74,6
1 At. Schwefelſäure	501,16	9,1
16 At. Waſſer	900,00	16,3
Kryſtalliſirtes baſiſches Sulfat	5512,22	100,0

Von dieſen ſechzehn Atomen Waſſer gehen zwölf verloren, wenn man das Salz verwittern läßt; es enthält alsdann noch vier Atome Waſſer und iſt zuſammengeſetzt aus

2 At. Chinin	4111,06	84,9
1 At. Schwefelſäure . . .	501,16	10,3
4 At. Waſſer	225,00	4,8
Verwittertes baſiſches Sulfat	4837,22	100,0

Nach Baup verliert dieſes letztere, im Trockenofen ausgetrocknet, den Reſt ſeines Waſſers und iſt alsdann zuſammengeſetzt aus

2 At. Chinin	4111,06	89,1
1 At. Schwefelſäure	501,16	10,9
Waſſerfreies baſiſches Sulfat	4612,22	1000,0

Liebig hingegen findet das bei 120° getrocknete baſiſche Sulfat von der nämlichen Zuſammenſetzung, wie das verwitterte Sulfat, und ſcheint zu glauben, daß das waſſerfreie baſiſche Sulfat nicht erhalten werden könne. Es iſt dies ein Punkt, welcher demnach neuer Unterſuchung bedarf.

Dieſes baſiſche Sulfat beſitzt eine ſehr merkwürdige Eigenſchaft, welche Callaud d'Annecy zuerſt beobachtet hat; es wird leuchtend, wenn man es einer Temperatur von 100 Graden ausſetzt. Reibung vermehrt dieſe Phosphorescenz bedeutend, und der geriebene Stoff zeigt ſich mit Glaselectricität, dem Electroſcop ſehr bemerklich, geladen.

Neutrales ſchwefelſaures Chinin. Dieſes Salz unterſcheidet ſich und trennt ſich leicht von dem vorigen durch ſeine größere Löslichkeit im Waſſer. Es entſteht immer, wenn die Kryſtalliſation unter dem Einfluſſe eines Ueberſchuſſes von Schwefelſäure vor ſich geht. Es röthet das Lakmuspapier, aber ſein Geſchmack iſt nicht ſauer.

Dieſes Salz iſt in 11 Theilen Waſſer bei 13° C. und ſchon in 8 Theilen bei 22° C. löslich. Bei 100 Grad ſchmilzt es in ſeinem Kryſtallwaſſer. In ſchwachem Alkohol, wie in abſolutem, iſt es in der Wärme viel löslicher, als in der Kälte. Die Kryſtalle, welche ſich in dieſer letztern Flüſſigkeit bilden, zerfallen zu Pulver, wenn man ſie der Luft ausſetzt.

Es kryſtalliſirt in rectangulären Prismen, die bald zuſammengedrückt ſind, bald quadratiſche Baſis haben. Sie ſind am Ende abgeſtumpft oder mit zwei, drei oder vier Flächen zugeſchärft. Gewöhnlich kryſtalliſirt dieſes Salz in kleinen, nadelförmigen Prismen, und um etwas große Kryſtalle zu erhalten, muß man es im Trockenofen abdampfen. An der Luft verwittert es. Es enthält:

1 At. Chinin . . .	2055,53	59,4
1 At. Schwefelſäure .	501,16	14,3
16 At. Waſſer . . .	900,00	26,3
	3456,69	100,0

Der hohe Preis des ſchwefelſauren Chinins und ſein ſtarker Verbrauch haben oft Verfälſchungen veranlaßt.

Man hat es mit Zucker, mit nadelförmig kryſtalliſirtem ſchwefelſauren Kalke, mit Borſäure, mit Margarinſäure u. ſ. w. gemengt. Das Vorhandenſeyn einer mineraliſchen Materie, wie der Gyps oder die Borſäure, erkennt man leicht, indem man einen Theil des verdächtigen Salzes einäſchert. Die mineraliſche Materie bleibt unverſehrt zurück.

Die Gegenwart des Zuckers und jene der Margarinſäure erkennt man ebenfalls bei der Einäſcherung des Salzes, wegen des characteriſtiſchen Geruches, welchen dieſe beiden Stoffe beim Verbrennen von ſich geben. Die Margarinſäure kann man mittels ſchwacher Salzſäure trennen, welche ſie nicht auflöſt. Der Zucker, der viel löslicher iſt, als die Sulfate, kann ebenfalls an dieſer Eigenſchaft erkannt werden; oder noch beſſer, indem man das Salz in Waſſer auflöſt, es durch einen Ueberſchuß von Baryt zerſetzt, die Flüſſigkeit filtrirt, den freien Baryt durch einen Strom Kohlenſäuregas entfernt und die Flüſſigkeit abdampft, welche dann nichts, als Zucker, enthält *).

3333. Salzſaures Chinin. Dieſes Salz iſt löslicher, als das ſchwefelſaure Chinin und weniger löslich, als das ſalzſaure Cinchonin. Auch unterſcheidet es ſich von dem letzteren durch ſein perlmutterartiges Anſehen.

Nach Pelletier und Caventou würde es nicht ganz 7 Procent Salzſäure enthalten, während Liebig gefunden hat, daß das einem Strome von trocknem Salzſäuregas ausgeſetzte Chinin eine ſolche Menge davon abſorbirt, daß die Verbindung ungefähr 18 Procent davon enthält. Es iſt alſo anzunehmen, daß es zwei Chininhydrochlorate gibt.

---

*) Vorzüglich hat man jetzt die Verfälſchung des ſchwefelſauren Chinins mit Salicin zu befürchten. Dieſelbe erkennt man aber leicht durch die intenſiv rothe Färbung, die beym Daraufgießen von etwas concentrirter Schwefelſäure entſteht, während reines ſchwefelſaures Chinin davon in der Kälte nur ſchwach gelblich gefärbt wird.

D. Überſ.

Das neutrale, von Liebig erhaltene Salz enthält

1 At. Chinin . .	2055,53	81,9
1 At. Säure . . .	455,14	18,1
	2510,67	100,0

Salpeterſaures Chinin. Die Salpeterſäure vereinigt ſich leicht mit dem Chinin und bildet mit demſelben ein Nitrat, welches ſich, durch Concentration der Flüſſigkeiten, in Form einer öligen Flüſſigkeit ausſcheidet und, wie jenes des Cinchonins, nach Verlauf einer gewiſſen Zeit kryſtalliſirt.

Jodſaures Chinin. Wenn man die gelöſte Jodſäure mit Chinin ſättigt, ſo kryſtalliſirt die concentrirte und warm filtrirte Flüſſigkeit alsbald beim Erkalten in ſeidenglänzenden Nadeln.

Chlorſaures Chinin. Es wird auf die nämliche Art bereitet, wie das vorige Salz. Dieſe Verbindung erſcheint in Geſtalt ſehr dünner Prismen, welche ſich zu Büſcheln vereinigen. Erhitzt ſchmilzt es zu einer farbloſen Flüſſigkeit, die beim Erkalten feſt wird und das Anſehen eines durchſcheinenden Firniſſes erhält; wenn man fortfährt, es zu erhitzen, ſo zerſetzt es ſich plötzlich mit Exploſion.

Phosphorſaures Chinin. Dieſes Salz unterſcheidet ſich vom phosphorſauren Cinchonin dadurch, daß es ſehr leicht kryſtalliſirt; es erſcheint in kleinen, weißen Nadeln von etwas Perlmutterglanz. Es iſt löslich in Alkohol.

Arſenikſaures Chinin. Das arſenikſaure Chinin gleicht, was das Aeußere betrifft, ſehr dem phosphorſauren Chinin, doch glänzt es weniger. Wenn man es mit dem arſenikſauren Cinchonin vergleicht, welches nicht kryſtalliſirt, ſo findet man in der Vergleichung dieſer beiden Salze ein Mittel, das Chinin von dem Cinchonin zu unterſcheiden.

Eſſigſaures Chinin. Das Chinin, in Vereinigung mit der Eſſigſäure, verhält ſich ganz anders, als das Cinchonin; letzteres bildet ein unkryſtalliſirbares Salz, ſobald es ſauer iſt, während das einigermaſſen ſaure Chininacetat ſehr leicht kryſtalliſirt. Bei einem gewiſſen Grade von Abdampfung wird aus der Auflöſung eine kryſtalliniſche, aus langen, breiten und glänzenden Nadeln gebildete Maſſe. Bei einem langſameren Abdampfen gruppiren ſich die platten und

blätterigen Nadeln ſternförmig und bilden Warzen, die ein eigenthümliches Anſehen gewähren. Dieſes Salz iſt in der Kälte wenig löslich; wenn es gefärbt iſt, kann man es bleichen, indem man es mit kaltem Waſſer auswäſcht; es ſenkt ſich nach dem untern Theile des Gefäßes und ſchlägt ſich in breiten, ſeidenähnlichen Fäden, mit atlasartigem Lichtrefler, nieder. Es iſt viel löslicher in ſiedendem Waſſer. Seine in der Wärme geſättigte Auflöſung wird beim Erkalten zu einer feſten Maſſe.

Sauerkleeſaures Chinin. Die Sauerkleeſäure bildet mit dem Chinin ein neutrales Salz, das in der Kälte ſehr wenig löslich iſt. Dieſes Salz löſt ſich jedoch in ziemlich großer Menge in ſiedendem Waſſer und ſeine geſättigte Löſung wird beim Erkalten zu einer glänzenden, aus Nadeln gebildeten Maſſe. Es iſt in einem Überſchuſſe von Sauerkleeſäure löslich, und bildet dann ein ſaures Salz, das ebenfalls in Nadeln kryſtalliſirt.

Das neutrale ſauerkleeſaure Chinin iſt ſehr löslich in Alkohol, und da es ſich darin in der Wärme in größerer Menge auflöſt, als in der Kälte, ſo kann man es in ſehr weißen Nadeln kryſtalliſirt erhalten. Indem man Sauerkleeſäure in eine Auflöſung eines Chininſalzes bringt, entſteht ein weißer, aus ſauerkleeſaurem Chinin beſtehender Niederſchlag. Mit mehr Leichtigkeit bereitet man dieſes Salz durch doppelte Zerſetzung, mit etwas concentrirten Flüſſigkeiten.

Weinſteinſaures Chinin. Das weinſteinſaure Chinin unterſcheidet ſich wenig vom Oxalat derſelben Baſe; jedoch ſcheint es etwas löslicher ſeyn.

Gallusſaures Chinin. Die Gallusſäure bildet in allen Auflöſungen von Chininſalzen Niederſchläge, vorausgeſetzt jedoch, daß die Auflöſungen nicht zu ſehr verdünnt ſeyen. Die alkaliniſchen Gallate ſind noch empfindlicher für die Gegenwart des Chinins. Die Gallusſäure verbindet ſich direkte mit dem Chinin und bildet ein neutrales, in der Kälte ſehr wenig lösliches Salz. Dieſes Salz löſt ſich in der Wärme auf; beim Erkalten werden die Flüſſigkeiten milchicht und es bildet ſich ein jederzeit undurchſichtiger Niederſchlag. Das

gallusſaure Chinin iſt löslich in Alkohol und in einem Überſchuſſe von Säure.

Gerbſaures Chinin. Die Galläpfel-Aufgüſſe und Tincturen fällen das Chinin aus ſeinen Auflöſungen. Es ſcheint, daß ſie dies durch das Tannin (d. i. die Gerbſäure) bewirken, das ſie enthalten; denn das reine Tannin ſelbſt fällt die Chininſalze farblos. Der in Waſſer wenig lösliche Niederſchlag löſt ſich in Eſſigſäure auf.

Aricin.

Syn. Cusconin.

Pelletier u. Coriol, Journ. de Pharm. XV, 575. — Leverköhn, Buchner's Repertorium, XXXII, 478; XXXIII, 353 und XXXVI, 274. — Pelletier, Ann. de Chim. et de Phys. LI, 184.

3334. Das Aricin iſt 1829 von Pelletier und Coriol *) in einer Rinde entdeckt worden, die von Arica kam und betrüglicherweiſe, in Peru ſelbſt, der nach Europa geſchickten Chinarinde beigemengt wird. Die botaniſche Herkunft dieſer Rinde, welche äußerlich der gelben Chinarinde ſich ſehr ähnlich zeigt, iſt noch nicht völlig bekannt.

Wenn man dieſe Rinde den Operationen unterwirft, welche zur Gewinnung des Chinins und des Cinchonins aus den Chinarinden angewendet werden, ſo erhält man eine weiße kryſtalliſirbare Materie, die durch ihre phyſikaliſchen Eigenſchaften dem Cinchonin ähnlich iſt, aber durch ihr ganzes chemiſches Verhalten ſich bedeutend davon unterſcheidet.

Das Aricin iſt ganz unlöslich in Waſſer; auch ſcheint es anfangs ohne Geſchmack zu ſeyn; nach Verlauf von einiger Zeit läßt es jedoch im Munde ein brennendes und herbes Gefühl zurück. In einer Säure aufgelöſt entwickelt es ſeinen Geſchmack und wird ſehr bitter. Wenn man es erhitzt, ſo ſchmilzt es, wie das Chinin, bei einer geringern Temperatur, als jene, die ſeine Zerſetzung bedingt, und verflüchtigt ſich nicht, wie das Cinchonin.

---

*) Und beinahe zu gleicher Zeit in Teutſchland von Leverköhn, der es Cusconin nannte. D. Überſ.

Das Aricin beſitzt die gewöhnlichen Eigenſchaften der vegetabiliſchen Alkalien; es verbindet ſich mit den Säuren und ſättigt ſie.

Seine Verbindung mit der Schwefelſäure iſt nicht kryſtalliſirbar im Waſſer. Wenn man dieſes Sulfat in heißem Waſſer auflöſt, ſo wird die Solution, wenn ſie neutral iſt, beim Erkalten zu einer weißen, zitternden Gallerte, wie es mit einer Auflöſung von Hauſenblaſe in Mandelmilch der Fall ſeyn würde. Die gallertähnliche Maſſe verwandelt ſich, an trockner Luft ſtehen gelaſſen, in eine hornähnliche Materie, die mit Hülfe des ſiedenden Waſſers wieder den gallertähnlichen Zuſtand annehmen kann.

Dieſes Sulfat, in ſiedendem Alkohol aufgelöſt, kryſtalliſirt dagegen in ſeidenähnlichen Nadeln, die dem Anſehn nach ſehr dem ſchwefelſauren Chinin gleichen.

Wenn man der gelatinöſen Auflöſung des Sulfates einige Tropfen Schwefelſäure beifügt, bildet ſich ein anderes Sulfat, welches in abgeplatteten Nadeln kryſtalliſirt.

Die Wirkung der Salpeterſäure auf das Aricin iſt charakteriſtiſch; in der That, wenn man ſich zu deſſen Auflöſung der concentrirten Salpeterſäure bedient, ſo nimmt es augenblicklich eine ſehr intenſiv grüne Farbe an; wenn die Säure etwas ſchwächer iſt, ſo iſt die grüne Farbe heller, und wenn die Säure ſehr verdünnt iſt, ſo löſt ſie die Materie auf, aber ohne Färbung.

Wenn die Salpeterſäure das Aricin grün färbt, ſo wirkt ſie verändernd auf die chemiſche Conſtitution deſſelben ein; wenn die Säure hinreichend verdünnt iſt, um eine farbloſe Auflöſung hervorzubringen, ſo erhält man eine einfache Verbindung der Säure mit dem Alkali, ein Aricinnitrat.

Das Aricin hat, nach Pelletier, folgende Zuſammenſetzung:

40 At. Kohlenſtoff .	1530,4	70,9
24 At. Waſſerſtoff .	150,0	6,9
2 At. Stickſtoff . .	177,0	8,3
3 At. Sauerſtoff . .	300,0	13,9
	2157,4	100,0

3335. Wenn man dieſe Zuſammenſetzung mit jener des Cinchonins und der des Chinins zuſammenhält, ſo wird man überraſcht von einem ſehr merkwürdigen Verhältniſſe, das unter dieſen drei Stoffen ſtatt findet, und man ſieht, daß man ſie ausdrücken kann als gebildet aus einem gemeinſchaftlichen Radikal, verbunden mit 1, 2, 3 Atomen Sauerſtoff. Man würde in der That, mit einer kleinen Abänderung des Waſſerſtoffgehaltes des Cinchonins, haben:

$(C^{40}\,H^{24}\,Az^{2}) + O = $ Cinchonin,

$(C^{40}\,H^{24}\,Az^{2}) + O^{2} = $ Chinin,

$(C^{40}\,H^{24}\,Az^{2}) + O^{3} = $ Aricin.

Strychnin.

Pelletier u. Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. X, 142; verglichen mit VIII, 305. — Henry, Journ. de Pharm. VIII, 401. — Coriol, ebendaſ. XI, 492. — Robiquet, a. a. O. 580. — Pelletier u. Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. XXIV, 176. — Henry d. j., Journ. de Pharm. XVI, 752. — Liebig, Pogg. Annal. XXI, 21 u. 487. — Wittstock, Pharmacopoea Borussica edit. IV.

3336. Das Strychnin iſt 1818 von Pelletier u. Caventou entdeckt worden. Es kommt in mehreren Species des Genus Strychnos vor, und namentlich in der Brechnuß (Strychnos nux vomica), in der St. Ignatiusbohne (Strychnos Ignatia) und im Schlangenholz (Strychnos colubrina). Später fanden ſie es auch in einem giftigen Präparat, welches die Wilden zur Vergiftung ihrer Pfeile anwenden und mit dem Namen Upas-Tieuté bezeichnen. In dieſen verſchiedenen Materien trifft man es mit Brucin, einer andern organiſchen Baſe, wovon es ſchwer zu trennen iſt, gemengt an.

Man hat mehrere Verfahrungsarten zur Gewinnung des Strychnins vorgeſchlagen.

a. Die erſte, welche man Pelletier und Caventou verdankt, wurde bei der Behandlung der St. Ignatiusbohne angewendet. Sie beſteht darin, daß man dieſe Subſtanz raſpelt, ſie mit Schwefeläther erſchöpft, ſodann dieſelbe ſehr oft mit ſiedendem Alkohol behandelt. Nach Abdampfung des Alkohols bleibt eine gelblichbraune, ſehr bittere, in Waſſer

und in Alkohol lösliche Materie zurück. Dieſe behandelt man mit einer Auflöſung von Aetzkali: es entſteht ein Niederſchlag, welcher, mit kaltem Waſſer ausgewaſchen, eine weiße, kryſtalliſirte Materie von ungemeiner Bitterkeit liefert; dieſe iſt das Strychnin.

b. Um das Strychnin aus der Brechnuß zu erhalten, bereitet man ein Alkoholextract, welches man in Waſſer auflöſt. Man ſetzt baſiſch-eſſigſaures Blei zu der Flüſſigkeit, bis kein Niederſchlag mehr erfolgt. Das Strychnin bleibt, mit Eſſigſäure verbunden, aufgelöſt zurück. Außerdem enthält die Flüſſigkeit eine färbende Materie und gewöhnlich einen Ueberſchuß von baſiſch-eſſigſaurem Blei. Man trennt das Blei durch Schwefelwaſſerſtoff, filtrirt und läßt die Flüſſigkeit mit Magneſia aufſieden, welche das Strychnin fällt. Dieſes wäſcht man mit kaltem Waſſer und löſt es wieder in Alkohol, welcher es von dem Ueberſchuſſe von Magneſia trennt. Durch Abdampfung des Alkohols erhält man es im Zuſtande vollkommener Reinheit. Auf dieſelbe Weiſe gewinnt man auch das Strychnin aus dem Schlangenholze.

c. Henry behandelt die gepulverte Brechnuß zu wiederholten Malen mit Waſſer. Dieſe Abſüde verdampft er bis zur Conſiſtenz eines dicken Syrups, dann fügt er portionenweiſe gepulverten Kalk hinzu, indem er Sorge trägt, daß ein leichter Ueberſchuß davon vorhanden ſey. Der Kalk bildet mit der Igaſurſäure, die in der Brechnuß mit dem Strychnin verbunden zu ſeyn ſcheint, ein unlösliches Salz, und fällt zugleich das Strychnin und einige andere Subſtanzen. Man läßt alles miteinander mehrere Stunden lang ſtehen. Den Bodenſatz wäſcht man und behandelt ihn in der Wärme zu wiederholten Malen mit Alkohol von 38°, welcher das Strychnin und einige färbende Materien auflöſt.

Die weingeiſtige Auflöſung deſtillirt man im Waſſerbad; als Rückſtand erhält man Strychnin, welches in Geſtalt glänzender Kryſtalle erſcheint, und eine kleine Quantität ſehr gefärbter Flüſſigkeit, welche ebenfalls Strychnin enthält und die man beſonders behandelt. Indem man die Kryſtalle mehrmals in Alkohol auflöſt, oder beſſer, indem man ſie mit Salpeterſäure verbindet, das Nitrat kryſtalliſiren läßt, es in

Waſſer auflöſt und endlich durch Ammoniak fällt, erhält man ſehr reines Strychnin.

Ein Kilogramm Brechnuß giebt bei dieſem Verfahren 5 bis 6 Grammen Strychuin.

d. Nach Coriol muß man die gröblich gepulverte Brechnuß mehrmals mit kaltem Waſſer behandeln. Die wäſſerigen Flüſſigkeiten werden mit Vorſicht bis zur Syrupsconſiſtenz abgedampft und mittels Alkohol behandelt, welcher einen gummichten Niederſchlag erzeugt, den man auf einer Leinwand mit Alkohol wäſcht, und ſodann unter die Preſſe bringt. Man ſammelt ſämmtliche weingeiſtige Flüſſigkeiten mit Sorgfalt und verdampft ſie im Waſſerbade bis zur Extractconſiſtenz. Dieſes Extrakt, faſt ganz aus igaſurſaurem Strychnin beſtehend, wird in kaltem Waſſer aufgelöſt, welches eine gewiſſe Quantität ſchmieriger Materie abſcheidet. Man fügt neues Waſſer hinzu, bis die Flüſſigkeit aufhört, ſich zu trüben. Sodann erhöht man die Temperatur der klaren Flüſſigkeit etwas, und gießt Kalkmilch dazu, ſo daß das igaſurſaure Strychnin ganz zerſetzt wird und noch ein kleiner Überſchuß kalkiger Materie verbleibt. Der abgetropfte, ausgepreßte und ausgetrocknete Niederſchlag wird hierauf mit ſiedendem Alkohol behandelt, welcher das Strychnin auflöſt. Letzteres erhält man endlich durch Abdampfung im Waſſerbad.

In dieſem Zuſtande enthält es noch etwas färbende Materie und Brucin. Um es rein zu erhalten, läßt man es einige Zeit hindurch mit ſchwachem Alkohol maceriren, welcher das Brucin und die färbende Materie auszieht; endlich löſt man es, um es kryſtalliſirt zu erhalten, neuerdings in ſiedendem Alkohol auf und überläßt die Auflöſung dem freiwilligen Verdunſten.

e. Dieſes Verfahren hat das Unbequeme, daß es ſehr langwierig iſt; Henry d. j. gibt folgende Methode an, als die beſte unter allen, die man vorgeſchlagen hat.

Man trocknet die, nach vorausgegangenem Erweichen durch Waſſerdampf, zu ſehr feinem Pulver geſtoßene oder gemahlene Brechnuß, behandelt ſie dann in der Wärme des Waſſerbades mit Alkohol von 32°, der mittels Schwefelſäure

angeſäuert iſt. Auf ein Kilogr. Brechnuß rechnet man 40 bis 50 Grammen Säure und 4 bis 5 Litres Alkohol.

Man nimmt die Behandlung mit Alkohol zweimal vor und die hiedurch erhaltenen Flüſſigkeiten werden zuſammengegoſſen und mit den durch Auspreſſen des Satzes gewonnenen vermengt.

Man ſetzt ſodann gepülverten Aetzkalk hinzu, und zwar im Überſchuſſe, ſo daß die Säure geſättigt und die färbende Materie gefällt wird. Man dekantirt die oben auf ſchwimmende und etwas nach Ambra riechende weingeiſtige Flüſſigkeit, wäſcht den Bodenſatz mit Alkohol, preßt ihn aus und filtrirt die Flüſſigkeiten ſorgfältig.

Wenn dieſelben gemiſcht und deſtillirt werden, ſo bleibt im Helm eine grünlich braune, pechartige, alkaliniſche Materie zurück, die man mit Waſſer ſättigt, welches mit Schwefel-, Salz- oder Eſſigſäure ſehr ſchwach geſäuert iſt. Man filtrirt die neutrale Flüſſigkeit, concentrirt ſie, wenn ſie zu ſehr verdünnt iſt, und fällt ſie in der Kälte durch einen geringen Ueberſchuß von Ammoniak.

Es entſteht ein Niederſchlag, den man wäſcht und in der Wärme mit Alkohol von 18° digeriren läßt, um das Brucin zu entfernen.

Das Strychnin wird ſodann in ſiedendem Alkohol von 36° aufgelöſt und mit etwas Thierkohle behandelt. Beim Erkalten kryſtalliſirt es.

Was die weingeiſtige Auflöſung des Brucins betrifft, ſo verdampft man ſie im Waſſerbad und ſättigt ſodann den Rückſtand mit einer ſehr verdünnten Säure. Indem man dem Brucinſalz Ammoniak zuſetzt, ſchlägt man dieſes Alkali nieder, das man dann in Alkohol wieder auflöſt. Man läßt dieſen freiwillig abdunſten, um das Brucin kryſtalliſirt zu erhalten.

f. Endlich kann, nach Wittſtock, ein Pfund Brechnuß, mittels des folgenden Verfahrens, 40 Gran ſalpeterſaures Strychnin und 50 Gran ſalpeterſaures Brucin liefern.

Man läßt die Brechnuß mit Alkohol von 0,94 ſieden, dekantirt die Flüſſigkeit und trocknet die Brechnuß in einem Ofen; ſie iſt alsdann leicht zu pulvern. Man er-

ſchöpft dieſes Pulver mit Alkohol, deſtillirt die vereinigten Flüſſigkeiten und behandelt dieſelben, nachdem ſie hinreichend abgedampft ſind, mit eſſigſaurem Blei, bis kein Niederſchlag mehr erfolgt. Auf dieſe Weiſe ſcheidet man die färbende Materie, die Fettigkeit und die vegetabiliſchen Säuren ab. Den Bodenſatz bringt man auf ein Filtrum, wäſcht ihn wohl aus und verdampft die filtrirte Flüſſigkeit bis auf ein Pfund Brechnuß 6—8 Unzen Flüſſigkeit zurückbleiben; alsdann fügt man zwei Drachmen Magneſia hinzu und läßt das Gemenge mehrere Tage hindurch ruhig ſtehen, damit das Brucin Zeit hat, ſich abzuſetzen. Man ſammelt den Niederſchlag auf ein Linnen, drückt ihn aus, trocknet ihn und erſchöpft ihn mit Alkohol von 0,83. Indem man den Alkohol abdeſtillirt, ſcheidet ſich das Strychnin in Geſtalt eines weißen, kryſtalliniſchen, ſehr reinen Pulvers aus, während das Brucin in der Mutterlauge zurückbleibt.

Indem man das rohe Strychnin mit verdünnter Salpeterſäure bis zu vollkommener Sättigung behandelt und bei gelinder Wärme abdampft, ſetzt ſich das ſalpeterſaure Strychnin in federartigen, vollkommen weißen und reinen Kryſtallen ab. Man trennt ſie von dem Reſte der Flüſſigkeit, welcher ſpäter ſalpeterſaures Brucin in großen und harten vierſeitigen Kryſtallen giebt. Zuletzt erhält man eine gummichte Maſſe, welche man mit Magneſia, Alkohol u. ſ. w. neuerdings behandeln muß. Wenn man das Brucin fällt, ſo bleibt immer in der Auflöſung eine große Quantität davon zurück, die ſich erſt nach Verlauf von ſechs bis acht Tagen in kryſtalliniſchen Körnern abſetzt.

3337. Das Strychnin, wie es durch Kryſtalliſation aus einer weingeiſtigen, mit einer geringen Menge Waſſers verdünnten und ſich ſelbſt überlaſſenen Löſung erhalten wird, erſcheint in Geſtalt von mehr oder weniger voluminöſen Kryſtallen; dieſe ſind Octaëder oder vierſeitige Prismen, die ſich in abgeſtumpft vierſeitige Pyramiden endigen. Wenn es raſch kryſtalliſirt, erſcheint es körnig.

Sein Geſchmack iſt unerträglich bitter; ſein Nachgeſchmack bewirkt ein Gefühl, das man mit dem von gewiſſen Metallſalzen veranlaßten vergleichen kann; es iſt geruchlos.

Seine Wirkung auf den thieriſchen Organismus iſt eine der kräftigſten; es erregt einen heftigen Tetanus und veranlaßt faſt augenblicklichen Tod, wenn man es in die Venen einſpritzt.

In Berührung mit der Luft erfährt es keine Veränderung. Es iſt ſchmelzbar, aber nicht flüchtig. Die Temperatur, bei welcher ſeine Zerſetzung ſtatt findet, iſt geringer, als jene, bei der ſich die Mehrzahl der vegetabiliſchen Materien zerſetzt. Bei freiem Feuer erhitzt bläht es ſich auf, wird ſchwarz, giebt empyreumatiſches Oel, etwas ammoniakaliſches Waſſer, Kohlenſäuregas und Kohlenwaſſerſtoff. Es bleibt eine ſehr voluminöſe Kohle zurück.

Wiewohl ſein Geſchmack ſehr intenſiv iſt, ſo iſt das Strychnin doch faſt unlöslich in Waſſer. Ein Theil erfordert, um ſich aufzulöſen, 6667 Theile dieſer Flüſſigkeit bei der Temperatur von 10° C., und 2500 Theile bei der Temperatur des ſiedenden Waſſers. Dennoch kann eine in der Kälte bereitete Auflöſung von Strychnin, die folglich nicht ein Sechstauſendtel ihres Gewichtes davon enthält, mit ihrem hundertfachen Volumen Waſſers verdünnt werden, und doch noch einen ſehr merklichen Geſchmack behalten.

Dieſe Baſe iſt waſſerfrei. Sie enthält, nach Liebig,

60 At. Kohlenſtoff . .	2293,11	77,20
32 At. Waſſerſtoff . .	199,67	6,72
2 At. Stickſtoff . . .	177,02	5,95
3 At. Sauerſtoff . .	300,00	10,13
	2969,80	100,00

Wenn man ein Gemeng von Schwefel und Strychnin erhitzt, ſo zerſetzt ſich das Strychnin und es entwickelt ſich eine große Menge Schwefelwaſſerſtoff. Wenn man Strychnin und Jod mit Waſſer ſieden läßt, ſo verſchwindet die Farbe des Jods und das Strychnin löſt ſich in großer Menge auf. Wenn man Strychnin in Waſſer einrührt und einen Strom von Chlor hineinleitet, ſo löſt ſich das Strychnin vollkommen und gibt durch freiwillige Verdunſtung vollkommen weißes, kryſtalliſirtes Hydrochlorat. Fette löſen es nicht merklich auf. Dagegen löſt es ſich in den flüchtigen Oelen mit Leichtigkeit und kann beim Erkalten herauskryſtalliſiren, wenn dieſe Flüſſigkeiten in der Wärme damit geſättigt worden. Es iſt lös-

lich in gewöhnlichem, aber faſt unlöslich in reinem Alkohol. Die Aetherarten löſen es nicht merklich auf, wenn ihnen alle freie Säure gehörig entzogen iſt.

Man bereitet ſeit einigen Jahren das Strychnin im Großen aus der Brechnuß. Dieſe Baſe wird in Indien zur Tödtung des Rothwildes angewendet; ſie dient zur Bereitung vergifteter Lockſpeiſen. In der That übt das Strychnin eine ſehr auffallende Wirkung auf den thieriſchen Organismus aus, ſelbſt wenn man es in den Magen bringt, und führt in den ſchwächſten Doſen einen ſchnell tödtlichen Tetanus herbei.

3338. Schwefelſaures Strychnin. Die Schwefelſäure bildet ein neutrales Salz, das in weniger als 10 Theilen kalten Waſſers, noch mehr in der Wärme löslich iſt und durch Erkalten, oder noch beſſer durch freiwillige Verdunſtung, in Kryſtallen erhalten werden kann. Wenn das Salz ganz neutral iſt, ſo erſcheinen dieſe Kryſtalle in Geſtalt kleiner, durchſcheinender Würfel. Ein Überſchuß von Säure veranlaßt eine Kryſtalliſation in dünnen Nadeln.

Dieſes Sulfat iſt außerordentlich bitter; es wird durch alle löslichen ſalzfähigen Baſen zerſetzt, welche das Strychnin daraus fällen.

Der Luft ausgeſetzt verliert es ſeine Durchſichtigkeit. Im Waſſerbad erhitzt wird es etwas trübe, verliert aber nichts Merkliches an Gewicht. Bei geſteigerter Hitze ſchmilzt es anfangs, aber bald wird es zu einem Klumpen. Durch dieſe Operation verliert es drei Procente ſeines Gewichtes. Wenn man die Temperatur noch mehr erhöht, ſo zerſetzt und verkohlt es ſich.

Wenn das ſchwefelſaure Strychnin Kryſtalliſationswaſſer enthält, wie der vorige Verſuch anzudeuten ſcheint, ſo verliert es wenigſtens dasſelbe bei 100°; denn das bei dieſer Temperatur getrocknete Sulfat gab Liebig:

1 At. Strychnin . . .	2969,80	85,6
1 At. Schwefelſäure .	501,16	14,4
	3470,96	100,0

Salzſaures Strychnin. Das ſalzſaure Strychnin iſt löslicher, als das ſchwefelſaure; es kryſtalliſirt in Na-

deln oder ſehr dünnen Priſmen, die ſich warzenförmig zuſammengruppiren. Der trocknen Luft ausgeſetzt, werden ſie etwas trübe. Wenn man dieſes Salz bis zur Zerſetzung ſeiner Baſe erhitzt, ſo läßt es Salzſäure frei werden. Es enthält:

1 At. Strychnin . . .	2969.80	86.7
1 At. Salzſäure . . .	455.14	13.3
	3424.94	100.0

Phosphorſaures Strychnin. Dieſes Salz iſt löslich und vollkommen kryſtalliſirbar. Man kann es nur durch doppelte Zerſetzung im neutralen Zuſtande erhalten; wenn man mit Waſſer verdünnte Phosphorſäure mit einem Ueberſchuß von Strychnin ſieden läßt, ſo bleibt die Flüſſigkeit immer ſauer; gerade in dieſem Zuſtande kryſtalliſirt es am leichteſten.

Salpeterſaures Strychnin. Man bereitet es, indem man zu ſchwacher Salpeterſäure eine zu deren Sättigung mehr als hinreichende Quantität Strychnin ſetzt; man erwärmt die Flüſſigkeit und filtrirt ſie, um den Ueberſchuß der Baſe davon zu trennen. Die klare und farbloſe Flüſſigkeit kryſtalliſirt, nach hinreichendem Abdampfen, in glänzenden Nadeln.

Dieſes Salz iſt in der Wärme löslicher, als in der Kälte, und ungemein bitter.

Wenn das ſalpeterſaure Strychnin einer Wärme ausgeſetzt wird, welche jene des ſiedenden Waſſers um wenig übertrifft, ſo wird es gelb und zerſetzt ſich ſofort. Wenn man die Hitze vermehrt, ſo bläht es ſich auf, verkohlt ſich und läßt ein Geräuſch hören, ähnlich jenem, welches der Salpeter beim Zerfließen hervorbringt. Bei dem neutralen Salze findet jedoch keine Lichtentwicklung ſtatt, aber das ſaure Salz verbrennt mit Lichtentwicklung, wiewohl eine voluminöſe Kohle zurückbleibt.

Das ſalpeterſaure Strychnin iſt leicht löslich in Alkohol; in Aether iſt es nicht löslich.

Das Strychnin färbt ſich oft roth, wenn es mit concentrirter Salpeterſäure in Berührung kommt. Die Strychninſalze theilen dieſe Eigenſchaft, wenn ſie unrein ſind. Das-

jenige, welches man aus der St. Ignatiusbohne erhält, iſt faſt immer in dieſem Falle; es erhält dieſe Eigenſchaft von einer gelben, nicht kryſtalliſirbaren Materie, die es begleitet und wovon es ſchwer zu trennen iſt. Das aus dem Upas-Tieuté gezogene Strychnin wird durch Salpeterſäure nicht roth gefärbt. Die Gegenwart des Brucins, welches ſo oft mit dem Strychnin vermengt iſt, iſt auch eine von den Urſachen, welche dieſer Baſe ſo wie ihren Salzen die Eigenſchaft verleihen, ſich durch concentrirte Salpeterſäure mehr oder weniger intenſiv roth zu färben. Im Allgemeinen bedarf in dieſer Beziehung die Geſchichte des Strychnins und vor Allem die ſeiner Salzverbindungen einer Reviſion. Man hat oft Färbungserſcheinungen angeführt, welche wahrſcheinlich dem Strychnin nicht zukommen.

Chlorſaures Strychnin. Man erhält es, indem man verdünnte Chlorſäure mit Strychnin ſättigt. Die erhitzte Auflöſung färbt ſich und das Salz kryſtalliſirt in dünnen und kurzen Prismen. Wenn die Auflöſung concentrirt iſt, geſteht ſie beim Erkalten zu einem Klumpen.

Jodſaures Strychnin. Es wird eine Auflöſung von Jodſäure mit Strychnin mäßig erhitzt. Die Flüſſigkeit färbt ſich weinroth. Wenn das Strychnin rein iſt, ſo giebt dieſe Auflöſung, concentrirt und nach dem Filtriren an einen trocknen Ort geſtellt, Kryſtalle in Geſtalt langer, durchſcheinender, in oberflächlich roſenfarbene Büſchel vereinigter Nadeln; man entfärbt ſie, indem man ſie auf einem Filtrum mit ein wenig kaltem Waſſer wäſcht; ſie ſind ſehr löslich in Waſſer und zerſetzen ſich ſchnell durch die Hitze.

Man behauptet, daß die Kohlenſäure mit dieſer Baſe ein baſiſches Salz bilde, das durch doppelte Zerſetzung in Geſtalt eines flockigen Magma, löslich in Kohlenſäure, erhalten werden könne.

Die Eſſig-, Sauerklee-, Weinſtein- und Hydrocyanſäure bilden mit dem Strychnin neutrale, ſehr lösliche und mehr oder weniger einer regelmäßigen Kryſtalliſation fähige Salze. Dieſelben Salze kryſtalliſiren leichter, wenn ſie Säure im Ueberſchuß enthalten. Das neutrale Acetat iſt ſehr löslich und kryſtalliſirt ſchwer.

Die eſſigſauren, weinſteinſauren und ſauerkleeſauren Alkalien veranlaſſen keinen Niederſchlag in den durch die Mineralſäuren gebildeten Strychninſalzen.

Brucin.

Pelletier u. Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. XII, 118. — Pelletier u. Dumas, a. a. O. XXIV, 176. — Coriol, Journ. de Pharmac. XI, 495. — Liebig, Pogg. Ann. XXI, 22 und 487.

3339. Das Brucin iſt 1819 von Pelletier und Caventou in der unächten Anguſtura, d. i. der Rinde von Strychnos Nux vomica, entdeckt worden. Es exiſtirt gleichfalls in der Brechnuß ſelbſt und in der St. Ignatiusbohne; es begleitet gewöhnlich das Strychnin in dieſen verſchiedenen Körpern und findet ſich darin in veränderlichen Verhältniſſen zu demſelben. Da unter den unterſuchten Produkten die falſche Anguſtura am reichſten an Brucin iſt, und kein Strychnin enthält, ſo wollen wir hier das Verfahren angeben, welches zu ſeiner Gewinnung aus derſelben vorgeſchrieben wird. Indem wir von der Bereitung des Strychnins mittels der Brechnuß und der St. Ignatiusbohne ſprachen, haben wir bereits auseinandergeſetzt, wie man das Brucin aus beiden erhält. Man bekommt immer aus dieſen letztern Producten, je nach dem Verfahren, welches man anwendet, entweder ein Gemenge von Strychnin und Brucin oder ein Gemenge von Salzen, die durch dieſe beiden Baſen gebildet werden. Ich werde in einige nähere Auseinanderſetzungen über die Gewinnung des Brucins, welches ſie enthalten, eingehen.

Um das Brucin aus der falſchen Anguſtura, die man hiezu vorzugsweiſe anwendet, zu erhalten, machen Pelletier und Caventou von folgendem Verfahren Gebrauch. Ein Kilogramm gröblich gepulverter falſcher Anguſturarinde wird anfangs der Einwirkung des Schwefeläthers unterworfen, um ihr den größten Theil der in ihr enthaltenen fettigen Materien zu entziehen, ſodann jener des ſtarken Alkohols. Die verſchiedenen weingeiſtigen Tinkturen werden im Waſſerbade abgedampft, um den Alkohol zu verjagen. Der Rückſtand wird in deſtillirtem Waſſer aufgelöſt und mit baſiſch-eſſig-

ſaurem Blei behandelt, welches die färbende Materie fällt. Man ſcheidet den Ueberſchuß von Blei durch Schwefelwaſſerſtoff aus.

Das Brucin wird hierauf mittels Magneſia in Freiheit geſetzt, aber da es im Waſſer etwas löslich iſt, ſo muß man die Flüſſigkeit abdampfen, worauf eine körnige, alkaliniſche und ſehr gefärbte Materie zurückbleibt.

Die Reinigung des Brucins gründet ſich auf die Eigenſchaft, welche es beſitzt, mit der Sauerkleeſäure ein Salz zu liefern, welches in der Kälte in abſolutem Alkohol wo nicht unlöslich, ſo doch ſehr wenig löslich iſt. Man ſättigt alſo den vorigen Rückſtand mit Sauerkleeſäure und wäſcht das unreine Brucinoxalat mit Alkohol, der bis zu 0° erkältet worden, aus. Dieſer löſt die färbenden Materien auf und läßt vollkommen weißes Oxalat zurück, welches man ſodann mit Kalk oder Magneſia zerſetzt. Das Brucin wird auf dieſe Weiſe frei. Man löſt es wieder in ſiedendem Alkohol auf und erhält es kryſtalliſirt und rein durch langſames Abdampfen desſelben.

Nach Thenard kann man mit Vortheil das Brucin aus der falſchen Anguſturarinde erhalten, indem man dieſe Rinde mit Waſſer behandelt und den wäſſerigen Abſüden unmittelbar Sauerkleeſäure zuſetzt. Man verdampft die Flüſſigkeit bis zur Extraktconſiſtenz und wäſcht den Rückſtand mit Alkohol von 0 Temp. aus. Dieſer löſt die ganze Materie auf, ausgenommen das ſauerkleeſaure Brucin. Man erhitzt ſodann dieſes Salz mit Waſſer und Kalk, um es zu zerſetzen; das Brucin löſt man wieder in Alkohol und erhält es durch langſames Abdampfen in Form von Kryſtallen.

Man kann dieſen Methoden eine von jenen ſubſtituiren, welche man Behufs der Gewinnung des Strychnins vorgeſchlagen hat, indem man jederzeit auf die Löslichkeit des Brucins Rückſicht nimmt. Man muß folglich z. B. das Brucin in den wäſſerigen oder weingeiſtigen Flüſſigkeiten aufſuchen, welche zum Auswaſchen des durch Kalk oder Magneſia gebildeten Niederſchlags bei der Behandlung der Brechnuß gedient haben, wenn man dasſelbe aus letzterer Subſtanz, die reicher daran iſt, als an Strychnin, gewinnen will.

Um das Brucin zu reinigen, welches in den vom Auswaſchen des Strychnins mit Alkohol herrührenden Flüſſigkeiten enthalten iſt, bringt man dieſelben, nach Coriol, zur Syrupsconſiſtenz und fügt in der Kälte Schwefelſäure, die mit Waſſer verdünnt worden, hinzu, ſo daß der Sättigungspunkt ein wenig überſchritten wird; nach Verlauf von zwei oder drei Tagen iſt die Materie zu einer ſalzigen Maſſe geworden; oft ſchwimmt eine ſehr gefärbte und ſehr klebrige Maſſe oben auf; die Kryſtalle werden alsdann in Leinwand ſtark ausgepreßt und mit ein wenig kaltem Waſſer ausgewaſchen; indem man ſie nun in ſiedendem Waſſer wieder auflöſt und mit Thierkohle behandelt, erhält man das Brucinſulfat ſehr weiß. Hieraus kann man dann das Brucin durch Ammoniak ſcheiden.

3340. Das regelmäßig kryſtalliſirte Brucin erſcheint in Geſtalt ſchiefer vierſeitiger Prismen, die bisweilen eine Länge von einigen Linien haben. Durch eine raſche Kryſtalliſation, wie die, welche man durch Abkühlung einer bei der Temperatur des ſiedenden Waſſers geſättigten wäſſerigen Auflöſung herbeiführt, erhält man blättrige Maſſen von glänzendweißer Farbe, die das Anſehen der Borſäure haben. Die Kryſtalliſation in ſchwammähnlichen Maſſen wird insbeſondere durch die weingeiſtigen Löſungen hervorgebracht. Die durch raſche Kryſtalliſation erhaltenen Maſſen ſind ſehr leicht und voluminös. Sie enthalten viel eingemengtes Waſſer, welches man durch Druck heraustreiben kann; alsdann vermindert ſich das Volumen dieſer Maſſen beträchtlich.

Das Brucin verlangt ungefähr 500 Theile ſiedenden Waſſers und 850 Theile kalten Waſſers, um ſich zu löſen: dieſe, obgleich geringe, Löslichkeit iſt jedoch weit beträchtlicher, als jene des Strychnins. Die Gegenwart der färbenden Materie, die das unreine Brucin begleitet, vermehrt ſeine Löslichkeit bedeutend; daher kommt die Schwierigkeit, es durch Auswaſchen zu reinigen.

Das Brucin hat einen ſehr bittern Geſchmack; aber dieſe Bitterkeit iſt weniger rein, als jene des Strychnins; ſie iſt mehr herb, mehr ſcharf und ſehr nachhaltig. In Gaben von einigen Grammen iſt es ein Gift und wirkt auf den thieri-

ſchen Organismus nach Art des Strychnins, aber mit bedeutend geringerer Energie.

Der Luft ausgeſetzt, verändert es ſich nicht. Erhitzt ſchmilzt es, ohne ſich zu zerſetzen, und beim Erkalten wird es zu einer Maſſe, welche das Anſehen des Wachſes hat. Sein Schmelzpunkt liegt etwas über dem Siedepunkte des Waſſers. Es verliert alsdann beinahe 17 Procente ſeines Gewichtes Waſſer und ſtellt in dieſem Zuſtande das waſſerfreie Brucin dar. Gepulvert und mit Waſſer gemengt nimmt es, nach Verlauf von einigen Tagen, ſein Waſſer wieder an.

Das waſſerfreie Brucin iſt nach Liebig's Analyſe zuſammengeſetzt aus

64 At. Kohlenſtoff . .	2446,00	70,96
36 At. Waſſerſtoff . .	224,63	6,50
2 At. Stickſtoff . .	177,03	5,14
6 At. Sauerſtoff . .	600,00	17,40
	3447,66	100,00

Das kryſtalliſirte Brucin ſtellt ein völlig beſtimmtes Hydrat dar, welches enthält

1 At. Brucin . . .	3447,66	83,7
12 At. Waſſer . . .	675,00	16,4
	4122,66	100,0

Das Brucin iſt ſehr löslich in Alkohol, unlöslich in Schwefeläther und den fetten Oelen und wenig löslich in den ätheriſchen Oelen.

Einer der unterſcheidenden Charactere dieſes Stoffes beſteht darin, daß er in Berührung mit Salpeterſäure unmittelbar eine ſehr ſchöne rothe Farbe annimmt. Dieſe Farbe verwandelt ſich, wenn man Zinnprotochlorür hinzuſetzt, in ein ſchönes Violett. Letztere Eigenſchaft dient, das Brucin vom Morphin zu unterſcheiden. Wenn man eine weingeiſtige Löſung von Brucin mit einem Tropfen Brom vermengt, ſo wird ſie violett. Keine andere organiſche Baſe hat dieſe Eigenſchaft.

3341. Die Brucinſalze kryſtalliſiren mehrentheils; ihr Geſchmack iſt bitter; ſie werden nicht nur durch die Alkalien, ſondern auch durch das Morphin und das Strychnin zerſetzt, welche das Brucin daraus fällen.

Schwefelſaures Brucin. Das neutrale ſchwefelſaure Brucin kryſtalliſirt in langen und dünnen Nadeln; es nähert ſich der Form nach dem ſchwefelſauren Morphin. Das ſchwefelſaure Brucin iſt ſehr löslich in Waſſer und etwas in Alkohol. Sein Geſchmack iſt ſehr bitter. Durch die Alkalien wird es zerſetzt. Ebenſo wird es zerſetzt vom Morphin und vom Strychnin, die ſich leicht darin auflöſen, indem ſie ſich ſeiner Säure bemächtigen.

Dieſes Salz enthält

1 At. Brucin	3447,66	78,3
1 At. Schwefelſäure .	501,16	11,5
8 At. Waſſer	450,00	10,2
	4398,82	100,0

Es verliert, nach Liebig, vier Atome Waſſer durchs Verwittern und enthält alsdann:

1 At. Brucin . . .	3447,66	82,6
1 At. Schwefelſäure .	501,16	12,1
4 At. Waſſer	225,00	5,3
	4173,82	100,0

Salzſaures Brucin. Dieſes Salz iſt neutral und wird ſehr leicht in vierſeitigen, mit einer wenig geneigten Fläche abgeſtumpften Prismen kryſtalliſirt erhalten. Es bildet weniger dünne Nadeln, als die des ſalzſauren Strychnins. Es iſt unveränderlich an der Luft; bis zu dem Punkt erhitzt, wo die vegetabiliſche Materie anfängt, ſich zu verändern, zerſetzt es ſich und läßt ſeine Säure entweichen.

Es iſt gebildet aus

1 Ar. Brucin . . .	3447,66	88,3
1 At. Säure	455,14	11,7
	3902,80	100.0

Phosphorſaures Brucin. Die Phosphorſäure vereinigt ſich mit dem Brucin und bildet im aufgelöſten Zuſtande ein neutrales Salz; aber dieſes Salz kann nur bei einem Ueberſchuſſe von Säure kryſtalliſiren. In dieſem letzteren Zuſtande bildet es Kryſtalle von ſehr anſehnlichem Volumen. Es ſind rectanguläre Tafeln mit ſchief abgeſtumpften Kanten. Es iſt ſehr löslich in Waſſer. Der trocknen

Luft ausgeſetzt, verwittert es leicht. In kaltem abſolutem Alkohol iſt es wenig löslich.

Salpeterſaures Brucin. Dieſes Salz kann nur mittels ſchwacher Salpeterſäure erhalten werden. Die concentrirte Säure wirkt auf die Elemente des Brucins und färbt ſich ſchön roth, wie wir ſchon geſehen haben. Das baſiſche Nitrat kryſtalliſirt nicht, ſondern wird beim Abdampfen zu einer dem Gummi gleichenden Maſſe. Das neutrale Nitrat kryſtalliſirt dagegen ſehr gut und giebt vierſeitige Prismen mit diëdriſcher Endigung. Dieſes Salz, der Wärme ausgeſetzt, wird roth, ſchwarz und entzündet ſich.

Jodſaures Brucin. Das Brucin vereinigt ſich mit der Jodſäure, aber man erhält keine beſtimmten Kryſtalle. Die Flüſſigkeit färbt ſich roth. Die Salpeterſäure färbt das jodſaure Brucin lebhaft roth.

Chlorſaures Brucin. Die verdünnte Chlorſäure, mit Brucin erhitzt, färbt ſich roth. Die Flüſſigkeit kryſtalliſirt beim Erkalten in durchſcheinenden Rhomboëdern von vollkommener Regelmäßigkeit; dieſe Kryſtalle ſind etwas röthlich: man erhält ſie farblos durch eine zweite Kryſtalliſation.

Das chlorſaure Brucin zerſetzt ſich ſchnell durch die Hitze.

Das eſſigſaure Brucin iſt ausnehmend löslich, und hat nicht kryſtalliſirt erhalten werden können.

Das ſauerkleeſaure Brucin dagegen kryſtalliſirt in langen Nadeln, vorzüglich wenn es überſchüſſige Säure enthält; es iſt ſehr wenig löslich in abſolutem Alkohol.

Morphin.

Derosne, Ann. de Chim. XLV, 257. — Sertürner, Trommsdorff's Journal d. Pharm. XIV, 47. — Seguin, Ann. de Chim. XCII, 225. — Sertürner, Gilbert's Ann. LV, 56. — Robiquet, Ann. de Chim. et de Phys. V, 275. — Thomson, Ann. of philosophy. Juni, 1822. — Pelletier u. Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. XII, 122. — Tilloy, Journ. de Pharm. XIII, 31. — Henry d. j. u. Plisson, a. a. O. XIV, 241. — Wittstock, Pharmacopoea Borussica, edit. IV. — Pelletier

u. Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. XXIV, 163. — Liebig, Pogg. Annal. XXI, 16. — Robiquet, Annal. de Chim. et de Phys. LI, 232.

3342. Die erſten Notizen über die Exiſtenz des Morphins verdankt man Derosne, der, nachdem er dieſen Stoff ausgezogen und gereinigt hatte, ihm einen beſtändigen alkaliniſchen Charakter zuerkannte. Er ſah jedoch keine neue Baſe darin und glaubte, daß ſeine Alkalinität von der zu ſeiner Bereitung angewendeten mineraliſchen Baſe herrühre. Die Entdeckung des Morphins als eines beſtimmten, die Rolle einer Baſe ſpielenden Körpers iſt 1803 gleichzeitig (?) in Frankreich durch Seguin und in Deutſchland durch Sertürner gemacht worden. Die Chemiker ſchenkten ihm wenig Aufmerkſamkeit bis 1816, zu welcher Zeit Sertürner eine zweite Arbeit über dieſen Gegenſtand bekannt machte. Er hatte eine vollſtändige Unterſuchung desſelben vorgenommen, und bemerkt, daß es alkaliniſche Eigenſchaften beſitze, ſich folglich mit den Sänren vereinigen, ſie ſättigen und wahre Salze geben könne, nach Art und Weiſe der mineraliſchen Baſen. Er gab ihm damals den Namen Morphium, welcher ſpäter in Morphin umgeändert wurde. Dieſer Stoff, deſſen Einwirkung auf ihn ſelbſt er ausmittelte, brachte nach ihm in einem ſehr hohen Grade alle Wirkungen des Opiums hervor; eine Eigenſchaft, welche ſich nicht ganz beſtätigt hat.

Das Morphin iſt die erſte vegetabiliſche Subſtanz, in der man die Eigenſchaften der Alkalien fand und dieſe Beobachtung macht Epoche in der Geſchichte der organiſchen Chemie. Sie hat zum Leitfaden gedient bei der Unterſuchung der wirkenden Principien, denen man die Wirkſamkeit einer großen Anzahl von Vegetabilien zuſchrieb.

Das Morphin wird immer aus dem Opium ausgezogen, welches ſelbſt durch freiwillige Verdunſtung des Milchſaftes gewonnen wird, der aus den friſchen Kapſeln des Mohnes (Papaver somniferum) nach gemachten Einſchnitten ausfließt. Das Opium, das in großer Menge aus dem Orient zu uns kommt und wovon in der Medicin ſo ſtarker Gebrauch gemacht wird, enthält außerdem mehrere andere Stoffe, wovon die einen mit alkaliſchen, die andern mit ſauren Eigen-

ſchaften begabt und welche ſämmtlich der Aufmerkſamkeit der Chemiker werth ſind.

Man hat in den neueſten Zeiten bemerkt, daß die Kapſeln der einheimiſchen Mohnarten ebenfalls Morphin enthalten, und Tilloy hat ein Verfahren vorgeſchlagen, um es aus ihnen mit Vortheil zu gewinnen. Die Erfahrung hat über den Nutzen, der aus dieſer Bereitung hervorgehen könnte, nicht entſchieden. Aber es iſt gewiß, daß die Cultur des Mohns, wegen des Opiums, nicht nur im mittäglichen Europa, ſondern in allen Theilen von Frankreich ſtatt finden kann.

3343. Ich muß in einige Auseinanderſetzungen über die Bereitung des Morphins eingehen und einige der zu dieſem Behuf angewandten Methoden angeben.

a. Das Verfahren, mittels deſſen Sertürner ſich das Morphin verſchaffte, beſteht darin, daß man eine gewiſſe Menge getrockneten Opiums zu wiederholten Malen mit warmem Waſſer digeriren läßt, die Flüſſigkeiten abdampft, den Rückſtand wieder in Waſſer auflöſt, und in die wäſſerige Extractſolution einen Ueberſchuß von Ammoniak gießt. Es ſchlägt ſich eine kryſtalliſirte, körnige, ſchmutzigweiße Subſtanz nieder, die man mehrere Male mit kaltem Waſſer auswäſcht. Man löſt dieſe Kryſtalle in ſchwacher Schwefelſäure auf, dann fällt man die Flüſſigkeit mit Ammoniak. Endlich wäſcht man den Niederſchlag anfangs mit Ammoniakflüſſigkeit, ſodann mit Alkohol aus. Auf dieſe Weiſe löſt man die färbende Materie und eine gewiſſe Quantität Magneſia auf. Nach dieſen Operationen bleibt Morphin zurück, welches man reinigt, indem man es mehrmals in Alkohol auflöſt und kryſtalliſiren läßt. Das bei dieſem Verfahren erhaltene Morphin enthält Mekonin, wovon jenes im Opium beſtändig begleitet iſt; wir werden ſpäter ſehen, wie man es von dieſem Stoffe trennen kann. Außerdem enthält es viel Narkotin.

b. Robiquet, welchem man ſehr intereſſante Unterſuchungen über die verſchiedenen Stoffe, welche das Opium enthält, verdankt, hat folgendes Verfahren vorgeſchlagen.

Man läßt eine concentrirte Auflöſung von Opium mit einer geringen Quantität gewöhnlicher Magneſia ſieden; 10 Gran auf ein Pfund Opium ſind hinreichend. Man unterhält das Aufſieden eine Viertelſtunde lang: es bildet ſich ein beträchtlicher graulicher Niederſchlag, der aus freier Magneſia, aus baſiſch-mekonſaurer Magneſia, aus Morphin, aus Narkotin und aus färbender Materie beſteht. Man filtrirt, wäſcht den Niederſchlag mit kaltem Waſſer und behandelt ihn mit ſchwachem Alkohol, womit man ihn maceriren läßt, ohne ihn ſieden zu laſſen; man erhält auf dieſe Art ſehr wenig Morphin und viel färbende Materie. Man filtrirt von Neuem und wäſcht den Bodenſatz mit ein wenig kaltem Alkohol. Man erwärmt ihn ſodann mit Alkohol bis zu einem lange unterhaltenen Aufkochen; man filtrirt die noch ſiedende Flüſſigkeit und beim Erkalten ſetzt ſich das ſchön kryſtalliſirte und faſt farbloſe Morphin ab. Man wiederholt dieſelbe Operation drei bis viermal, und das Morphin, welches man bei jedem Filtriren erhält, wird immer farbloſer.

c. Henry d. j. und Pliſſon haben ein Verfahren angegeben, wonach das reine Morphin bereitet werden kann, ohne daß man vom Alkohol Gebrauch macht. Es iſt auf die durch ſehr verdünnte Salzſäure leicht zu bewirkende Trennung des Morphins und des damit vereinigten Narkotins gegründet. Man nimmt 500 Gr. Opium, theilt es in kleine Stücke und infundirt es zu drei verſchiedenen Malen jedesmal mit einem halben Litre Waſſer von 30 oder 40° C., welches mit 20 Gr. Salzſäure angeſäuert iſt. Wenn der Rückſtand ausgedrückt iſt und die Flüſſigkeiten vereinigt und filtrirt ſind, fügt man Ammoniak oder Aetznatron in ſehr geringem Ueberſchuſſe bei. Man erhält einen gelblichen Bodenſatz, welcher eine harzige Materie, Morphin und Narkotin nebſt einem färbenden braunen Extractivſtoff enthält.

Man behandelt dieſen Bodenſatz mehrmals mit durch Salzſäure ſehr ſchwach geſäuertem Waſſer, filtrirt und dampft die leicht geſäuerte Flüſſigkeit ab, welche etwas gefärbtes Harz und eine große Menge ſalzſaures Morphin enthält. Man erhält braune Kryſtalle, welche man mittels Thierkohle und mit Hülfe mehrerer Kryſtalliſationen in Waſſer reinigt. Der

von der Salzſäure nicht aufgelöſte Bodenſatz enthält das Narkotin.

Wenn das ſalzſaure Morphin gereinigt iſt, löſt man es in einer ſehr geringen Quantität geſäuerten Waſſers und zerſetzt es durch einen leichten Ueberſchuß von Ammoniak. Das ſich niederſchlagende Morphin wird gewaſchen und im Trockenofen getrocknet. — 400 Gr. Opium liefern bei dieſem Verfahren 26 bis 27 Gr. reines Morphin.

d. Girardin räth: das Opium mit Hülfe des reinen Waſſers zu erſchöpfen. Nachdem er die Flüſſigkeiten hinreichend concentrirt hat, fällt er ſie mit Ammoniak in leichtem Ueberſchuß. Der Niederſchlag wird mit verdünnter Schwefelſäure behandelt, bis zur völligen Auflöſung. Man filtrirt, zerſetzt durch Ammoniak und trocknet den Bodenſatz, welchen man mit Schwefeläther behandelt. Der Aether löſt nur das Narkotin auf. Der Rückſtand beſteht in ganz reinem Morphin.

e. Nach Wittſtock wendet man mit Erfolg nachſtehendes Verfahren an, welches auf die Eigenſchaft des Narkotins, von einer Auflöſung von Kochſalz gefällt zu werden, gegründet iſt. Man läßt ſechs Stunden lange einen Theil gepulvertes Opium mit acht Theilen Waſſers, dem man zwei Theile concentrirte Salzſäure beifügt, digeriren. Nach dem Erkalten des Gemenges decantirt man die dunkelbraune Flüſſigkeit, und wiederholt dieſelbe Operation noch zweimal. Man reinigt die Flüſſigkeiten und löſt darin vier Theile Kochſalz auf. Die milchicht gewordene Flüſſigkeit klärt ſich nach Verlauf von einigen Stunden und es bildet ſich ein brauner käſiger Niederſchlag. Man ſetzt zu der decantirten Flüſſigkeit einen Ueberſchuß von Ammoniak, erwärmt ſie ein wenig und läßt ſie vier und zwanzig Stunden lang ruhig ſtehen. Sodann wirft man den Niederſchlag auf ein Filtrum, wäſcht ihn mit einer geringen Menge Waſſers und trocknet ihn. Sein Gewicht erreicht gewöhnlich den vierten Theil von jenem des Opiums. Man erſchöpft ihn vollkommen mit Alkohol von 0,82, der den dritten Theil des Niederſchlages unaufgelöſt zurückläßt, welcher aus mekonſauren, äpfelſauren und phosphorſauren Salzen und aus färbender Materie zuſammengeſetzt iſt. Man deſtillirt den Alkohol ab: es bleibt eine Quan-

tität kryſtalliſirtes und wenig gefärbtes Morphin, gleich dem achten oder neunten Theile des angewendeten Opiums, zurück.

Sie kann noch eine geringe Menge Narkotin enthalten, beſonders wenn man beim Beginne der Operationen das Opium-extract nicht vollſtändig mit Kochſalz geſättigt hat. Man löſt alſo das Morphin in verdünnter Salzſäure auf, filtrirt die Auflöſung und dampft ſie bis zu dem Grade ab, welcher nothwendig iſt, damit ſie kryſtalliſiren könne. Man erhält eine ſalzige, federichte Maſſe, die man zwiſchen grauem Papier ſtark preßt. Das Narkotin, deſſen Verbindung mit der Salzſäure ſchwer kryſtalliſirt, läuft mit der Mutterlauge ab. Indem man das ſalzſaure Morphin zum zweiten Male kryſtalliſiren läßt, erhält man ein Salz von ſilberweißer Farbe, woraus man das reine Morphin abſcheidet, indem man es durch Ammoniak zerſetzt.

f. Hottot räth: die zur Fällung des Morphins nothwendige Quantität Ammoniak in zwei Hälften zu theilen. Man beginnt damit, das Opium durch wiederholtes Auswaſchen mit kaltem Waſſer zu erſchöpfen, ſodann reducirt man dieſes Waſſer durch ein mäßiges Abdampfen auf ungefähr drei Viertheile. Man fügt eine erſte Doſis Ammoniak hinzu, blos um den Überſchuß von Säure im Opium zu ſättigen; es bildet ſich ein flockiger, nicht merklich morphinhaltiger Bodenſatz, welchen man durch Filtriren abſcheidet. Man erhitzt die filtrirte Löſung, ſodann vollendet man die Fällung durch einen neuen Zuſatz von Ammoniak, wovon man einen leichten Überſchuß hinzufügt. Indem die Flüſſigkeit erkaltet, ſetzt ſie körnige Kryſtalle, beſtehend aus Morphin und einer wenig färbenden Materie ab. Man behandelt dieſen Bodenſatz auf die gewöhnliche Weiſe, um das Morphin von der färbenden Materie und dem Narkotin zu befreien.

g. Blondeau hat ein Verfahren vorgeſchlagen, welches darin beſteht, das Opium einer Art weingeiſtiger Gährung zu unterwerfen, indem man es mit Honigwaſſer verdünnt, welchem man ſodann ein wenig Hefe beifügt; man ſtellt das Gemenge in eine hinreichend erwärmte Trockenſtube. Wenn die Gährung begonnen hat, filtrirt man die Flüſſigkeit, fällt ſie mit Ammoniak und behandelt den Bodenſatz aufs Neue

mit ſchwacher Salzſäure. Man filtrirt abermals, dampft ab und läßt das ſalzſaure Morphin kryſtalliſiren. Man ſammelt es wieder auf dichte Leinwand und bringt es unter die Preſſe, um die Mutterlauge zu entfernen. Man löſt das Salz in einer ſehr geringen Menge kalten Waſſers auf und bringt es zum zweitenmal unter die Preſſe. Wenn es weiß iſt, löſt man es von Neuem in Waſſer und fällt das Morphin mittels Ammoniak.

h. Endlich hat Tilloy, Apotheker in Dijon, ein Verfahren angegeben, mittels deſſen man mit Vortheil das Morphin gewinnen kann, welches in den Kapſeln der einheimiſchen Mohnarten enthalten iſt. Man bereitet einen wäſſerigen Auszug aus dieſen Kapſeln, ſodann behandelt man dieſen Auszug mit Alkohol, welcher nur einen Theil davon aufnimmt. Man filtrirt die Flüſſigkeit, und deſtillirt den Alkohol wieder ab. Den Rückſtand aus der Blaſe verdampft man bis zur Conſiſtenz der Melaſſe und behandelt ihn aufs Neue mit Alkohol. Man deſtillirt von Neuem, um den Alkohol zu entfernen, und der getrocknete Rückſtand wird abermals mit Waſſer behandelt. Man filtrirt, um die harzichte Materie abzuſcheiden, welche das Waſſer fällt. Die erhaltene Flüſſigkeit enthält viel freie Eſſigſäure; man ſättigt ſie mit kohlenſaurer Magneſia, und wenn kein Aufbrauſen mehr erfolgt, ſo ſetzt man reine Magneſia hinzu; es wird Ammoniak frei und das Morphin fällt nieder. Nach Verfluß von vierundzwanzig Stunden filtrirt man, wäſcht den Niederſchlag und behandelt ihn auf die gewöhnliche Weiſe mit Alkohol.

i. Robertſon hat zuerſt ein Verfahren eingeſchlagen, welches allen vorigen vorzuziehen iſt und woran Gregory und Robiquet einige geringe Abänderungen angebracht haben.

Man läßt das Opium in Waſſer, deſſen Temperatur 38° C. nicht überſchreiten darf, maceriren. Man wiederholt die Macerationen bis zur vollſtändigen Erſchöpfung und verdampft die in ein Becken von verzinntem Eiſen zuſammengegoſſenen Flüſſigkeiten, indem man etwas gepulverten Marmor hinzuſetzt, um die freien Säuren zu ſättigen. Wenn ſie die Syrupsconſiſtenz erreicht haben, fügt man Chlorcalcium hinzu, das von Eiſenchlorür frei iſt, damit die Färbung vermieden werde, welche die Mekonſäure zu veranlaſſen nicht er-

mangeln würde. Wenn Calciumchlorür im Ueberſchuß hinzugeſetzt worden iſt, gießt man die Flüſſigkeit in ein weites Gefäß und verdünnt ſie mit Waſſer. Es ſchlagen ſich harzichte Flocken, mekonſaurer Kalk und färbende Materie nieder. Letztere ſcheidet ſich nur inſofern gut ab, als man die Flüſſigkeit gehörig concentrirt hat und nicht zu viel Waſſer hinzufügt.

Wenn die Flocken abgeſetzt ſind, ſo verdampft man die klare Flüſſigkeit im Sandbade. Es bildet ſich darin ein neuer Bodenſatz, weshalb man ſie vor dem Kryſtalliſiren noch decantiren muß.

Beim Erkalten werden die Flüſſigkeiten, die man ohne Unterlaß umrühren muß, zur zuſammenhängenden kryſtalliniſchen Maſſe, welche man ſtark auspreßt, um eine ſchwarze Mutterlauge davon zu trennen.

Man löſt dieſe Kryſtalle, welche aus ſalzſaurem Morphin und ſalzſaurem Codein gebildet ſind, in kaltem Waſſer und filtrirt die Flüſſigkeit, fügt dann etwas Chlorcalcium hinzu und beginnt die bereits angegebene Behandlung von Neuem. Den neuerdings bis zum Kryſtalliſationspunkte concentrirten Flüſſigkeiten ſetzt man etwas Salzſäure zu, welche die Kryſtalliſation erleichtert und die färbende Materie löslicher macht.

Nach abermaliger Kryſtalliſation löſt man die Kryſtalle in kaltem Waſſer auf, ſättigt die Flüſſigkeit in der Kälte mit Kreide und fügt Thierkohle hinzu. Man gießt ſodann heißes Waſſer in die Flüſſigkeit und erhält ſie während vier und zwanzig Stunden bei ungefähr 90° C.; hierauf filtrirt und concentrirt man. Indem man der concentrirten Flüſſigkeit etwas weniges Salzſäure zuſetzt, entfärbt ſie ſich gänzlich und kryſtalliſirt raſch. Die abgetropften Kryſtalle ſind weiß und neutral.

Man preßt ſie in Maſſen von zweihundert Grammen in einem Stück Baumwollenzeug und bringt die Kuchen in die Trockenſtube, welche höchſtens bis zu 40° geheizt ſeyn darf. Wenn die Kuchen trocken ſind, ſo nimmt man den Zeug weg und kratzt die Oberfläche der Brode ab, die etwas gefärbt iſt.

Auf dieſe Weiſe erhält man ein Gemenge von ſalzſaurem Morphin und ſalzſaurem Codein, welches bei den Engländern in der Medizin angewendet wird.

Dieſe Stoffe bilden ſich offenbar durch doppelte Zerſetzung, indem der Kalk ſich mit den Säuren des Opiums vereinigt, während die Salzſäure ſich mit den Baſen verbindet, welche es enthält.

Die ſchwarzen Mutterlaugen von den beiden erſten Kryſtalliſationen ſcheinen frei von Morphin zu ſeyn. Aber bei den folgenden Kryſtalliſationen enthalten ſie welches und müſſen bei einer neuen Behandlung benutzt werden.

3345. Um das Morphin zu reinigen, ſowie man es durch eine der angegebenen Methoden erhält, wenn man dabei das Narkotin nicht beſonders berückſichtigt hat, das von jenem bei ſeiner Fällung durch die Alkalien immer mitgenommen wird, kann man eines von folgenden Mitteln anwenden:

Man löſt das Gemenge in verdünnter Salzſäure auf, verdampft die Auflöſung, welche man kryſtalliſiren läßt, und preßt die Kryſtalle, welche ausſchließlich aus ſalzſaurem Morphin beſtehen, ſtark aus. Die unkryſtalliſirbare Mutterlauge enthält das Narkotin. Oder beſſer, man ſättigt die Auflöſung in Salzſäure mit Kochſalz: die Flüſſigkeit wird milchicht und das Narkotin ſcheidet ſich nach Verlauf von einigen Tagen in kryſtalliniſchen Zuſammenhäufungen aus. Man fällt alsdann das Morphin durch Ammoniak. Man kann ferner eine ſchwache Lauge von Aetzkali in die verdünnte Löſung des ſalzſauren Morphins gießen. Das Morphin löſt ſich augenblicklich ſelbſt in einem leichten Ueberſchuſſe von Kali auf, während das Narkotin ſich in Form eines käſigen Niederſchlages ausſcheidet. Es iſt angemeſſen, die Flüſſigkeit unmittelbar zu filtriren, um dieſen Niederſchlag abzuſcheiden.

Der Schwefeläther wird auch mit Erfolg zur Trennung dieſer beiden Baſen angewendet, denn er löſt das Narkotin gut und das Morphin faſt gar nicht auf. *)

---

*) Das Opium wird bereits im Großen auf Morphin verarbeitet, und es iſt nicht unwichtig, dasſelbe zuvor auf ſeinen Morphin-Gehalt zu prüfen, wozu uns Merk und Couërbe gleich gute Vorſchriften gegeben haben:

Merk läßt hiezu etwa 1/2 Unze zerſchnittenes Opium mit 8 Unzen gewöhnlichem Branntwein auskochen, filtriren und den Rückſtand noch einmal mit 4 Unzen Branntwein auskochen, ſämmtliche filtrirte Auszüge, denen man zwei Drachmen kohlenſaures Natron zugeſetzt hat, zur Trockne ver-

3346. Das reine Morphin, wie man es aus ſeiner weingeiſtigen Auflöſung erhält, erſcheint in Geſtalt kleiner, glänzender und farbloſer Kryſtalle. Durch Ammoniak gefällt ſtellt es ſich in Form von käſigen Flocken dar, welche, indem ſie ſich vereinigen, kryſtalliniſch werden.

Dieſe Kryſtalle bilden ein Morphinhydrat. Durch die Einwirkung einer gelinden Wärme verlieren ſie ihre Durchſichtigkeit und ihr Kryſtalliſationswaſſer. Bei ſtärkerer Hitze ſchmilzt das Morphin ohne ſich zu zerſetzen und bildet eine gelbliche Flüſſigkeit, welche dem geſchmolzenen Schwefel gleicht:

---

dunſten, die braune Maſſe mit kaltem Waſſer aufweichen, in einem ſchmalen Cylinderglas dekantiren, den Rückſtand nochmals mit etwas Waſſer waſchen, dann mit 1 Unze kaltem Weingeiſt von 0,85 ſpec. Gew. eine Stunde in Berührung laſſen, alles auf ein Filter bringen, noch mit Weingeiſt waſchen, den Niederſchlag trocknen, in einem Gemiſche von einer 1/2 Unze deſtillirtem Eſſig und ebenſo viel Waſſer auflöſen, durch das nämliche Filter filtriren und nochmals mit 1/2 Unze von derſelben ſauren Miſchung nachwaſchen, dann das Filtrat in einem Cylinderglas mit Ammoniak in geringem Ueberſchuß verſetzen und hiebey die Wände des Gefäßes mit einem Glasſtab ſtark reiben, wo Morphin niederfällt, das man nach 12 Stunden ſammelt, trocknet und wiegt. Auf dieſe Art muß man von gutem Opium 30 bis 40 Gran reines Morphin erhalten.

Couërbe's Methode beruht auf der Auflöslichkeit des Morphins in Kalkwaſſer und ſeiner Fällung daraus durch Säuren. Zu dieſem Behufe läßt man einen Opium-Aufguß von einer beſtimmten (1/2 Unze ungefähr) Menge Opiums einige Augenblicke mit gelöſchtem Kalk im Ueberſchuſſe kochen und filtrirt. Fügt man alsdann Salzſäure hinzu, doch mit der Vorſicht, keinen Ueberſchuß davon anzuwenden, ſo ſchlägt ſich das Morphin in ſeidenglänzenden Kryſtallen nieder. Dieſe Prüfung iſt ebenſo ſicher und zugleich einfacher, als die vorige, nur erhält man dabei das Morphin etwas gefärbt.

Der Gehalt der verſchiedenen Opiumſorten des Handels an reinem Morphin iſt nach Merck (Annal. d. Pharm. B. 18, S. 79) folgender.

Opium von Conſtantinopel	15 p. C.	Morphin.
„ „ Smyrna, beſte Sorte	13–13,5	„
zweite „	11–12	„
dritte „	7	„
vierte „	6–7	„
fünfte „	3–4	„
Aegyptiſches Opium (Opium thebaicum) in 4 verſchiedenen Sorten	6–7	„
Indiſches Opium	10	„
Perſiſches Opium	1	„

D. Ueberſ.

durchs Erkalten wird es wieder weiß und kryſtalliniſch. An freier Luft erhitzt, brennt es wie Harz und läßt einen Rückſtand von blaſiger Kohle zurück.

Das Morphin, wiewohl unlöslich in kaltem Waſſer, beſitzt einen ſehr deutlichen bittern Geſchmack; ſiedendes Waſſer löſt davon etwas mehr als ein Hundertſtel ſeines Gewichtes; der Theil, welcher ſich löſt, kryſtalliſirt beim Erkalten der Flüſſigkeit. Die Löſung beſitzt an den Reactionspapieren bemerkliche, alkaliſche Eigenſchaften. Das Morphin löſt ſich in 40 Theilen waſſerfreiem kaltem und in 30 Theilen ſiedendem Alkohol. Es iſt faſt unlöslich in Aether, und auf dieſe Eigenſchaft gründet ſich ein Verfahren, das Narkotin von ihm zu trennen, welches jene Flüſſigkeit im Gegentheil leicht aufnimmt. Es ſcheint nach Wittſtock, daß es ſich in Kali und Natrum auflöſt, wodurch es ſich erklärt, warum es gut iſt, den Gebrauch dieſer Alkalien bei ſeiner Bereitung zu vermeiden. Das Aetzammoniak löſt es ebenfalls in geringer Menge auf: man muß alſo zu ſeiner Fällung keinen allzu großen Ueberſchuß von dieſem Alkali anwenden.

Das waſſerfreie Morphin iſt zuſammengeſetzt aus:

68 At. Kohlenſtoff	2598,85	72,20
36 At. Waſſerſtoff	224,63	6,24
2 At. Stickſtoff	177,03	4,92
6 At. Sauerſtoff	600,00	16,66
	3600,32	100,00

Das kryſtalliſirte Morphin enthält außerdem vier Atome Kryſtalliſationswaſſer, nämlich:

1 At. Morphin	3600,32	94,2
4 At. Waſſer	225,00	5,8
	3825,32	100,0

Die Wirkung des Morphins und jene des eſſigſauren Morphins auf den thieriſchen Organismus ſind von verſchiedenen Beobachtern, aber mit etwas abweichenden Ergebniſſen unterſucht worden. Es ſcheint gewiß zu ſeyn, daß die an Hunden gemachten Verſuche keine auf den Menſchen anwendbaren Reſultate liefern können, indem dieſe Thiere Doſen dieſes Giftes vertragen, denen der Menſch unfehlbar unterliegen würde.

Indem man die mit dem Opium gemachten und die mit dem Morphin oder den Morphinſalzen unternommenen Verſuche mit einander vergleicht, wird es klar, daß dieſe Baſe für ſich allein nicht alle Eigenſchaften des Opiums zeigt.

Man giebt mehrere Mittel an, um das freie oder in ſalziger Verbindung vorhandene Morphin zu erkennen; die Salpeterſäure giebt mit dieſem Stoff eine orangerothe Farbe, die in der Folge in Gelb übergeht; aber dieſe Erſcheinung wird auch durch das Brucin und ſeine Salze hervorgebracht, ſo daß man ſich auf dieſes Kennzeichen nicht verlaſſen darf.

Die Jodſäure iſt, nach Serullas, ein vorzügliches Reagens, um das Morphin zu erkennen, ſey es frei oder als Salz oder gemengt mit den andern vegetabiliſchen Alkalien vorhanden. Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur gelöſte Jodſäure mit einem einzigen Gran Morphin oder eſſigſaurem Morphin in Berührung bringt, ſo färbt ſich die Flüſſigkeit braunroth und verbreitet den eigenthümlichen Jodgeruch. Eine ſehr geringe Menge von Morphin, ein Hundertſtel eines Grans z. B. reicht hin, um eine merkliche Wirkung hervorzubringen; aber man muß alsdann Amylum anwenden, um die Gegenwart des in Freiheit geſetzten Jods zu entdecken. Das Laudanum und die Opiumpräparate bringen die nämliche Wirkung hervor. *)

Wenn man das Morphin oder eines ſeiner neutralen Salze mit einer Löſung von neutralem Eiſenperchlorür miſcht, ſo erhält man, wie Robinet beobachtete, eine blaue Farbe; dieſe verſchwindet, wenn man einen Überſchuß von Säure zu-

*) Serullas hat die Produkte dieſer Zerſetzung unterſucht. Das mit Waſſer verdünnte Gemenge von Jodſäure und Morphin verliert nach und nach ſein Jod an der Luft. Es bleibt ein gelber Bodenſatz zurück, und die abgedampfte Flüſſigkeit liefert einen körnigen und kryſtalliniſchen Rückſtand von der nämlichen Farbe. Dieſe Materie färbt das Waſſer roſenfarbig, wiewohl ſie wenig löslich iſt. Sie ſchmilzt auf Kohlen, und detonirt in einer erhitzten Röhre, mit Erzeugung von Joddämpfen und Abſatz von Kohle. Ihre Auflöſung giebt Jod auf Zuſatz von Schwefelſäure; das Kali ſtellt die Roſenfarbe wieder her. Concentrirte Schwefelſäure, auf die feſte Materie gegoſſen, ſetzt das Jod in Freiheit. Es iſt wahrſcheinlich, daß dieſes gelbe Produkt mehrere Subſtanzen enthält; aber es muß oxygenirtes oder entwaſſerſtofftes Morphin enthalten, und es wäre ſehr intereſſant, dieſes daraus darzuſtellen.

ſetzt. Nach Pelletier rührt dieſe Farbe von einer Zuſammenſetzung her, welche aus der Oxydation eines Theils des Morphins und der Verbindung des neuen Productes mit dem gebildeten Eiſenprotoxyd hervorgeht. Dieſe Verbindung nimmt nur unter dem Einfluſſe einer gewiſſen Menge Waſſers die blaue Farbe an. Ein Übermaß von Waſſer läßt die Färbung in Roſa übergehn.

3346. Die Morphinſalze werden erhalten, indem man das Morphin mit verdünnten Säuren behandelt; ſie ſind ohne Farbe und kryſtalliſiren faſt alle. Ihr Geſchmack iſt bitter und unangenehm; ſie liefern Morphinniederſchläge durch Zuſatz von kohlenſauren Alkalien und von Ammoniak. Man muß keinen Überſchuß von dieſer Baſe anwenden, wenn die Auflöſungen ſehr verdünnt ſind; außerdem wird das Morphin aufgelöſt und erſcheint erſt dann wieder, wenn man das Ammoniak durch Aufkochen aus der Flüſſigkeit vertreibt. Tannin und Galläpfelaufguß fällen ſie alle weiß. Der Niederſchlag wird von Eſſigſäure aufgelöſt.

Schwefelſaures Morphin. Das ſchwefelſaure Morphin kryſtalliſirt in Nadeln: es iſt löslich in ungefähr zwei Theilen Waſſer. Nach Liebig enthält es:

1 At. Morphin	3600,32	75,38
1 At. Schwefelſäure	501,16	10,49
4 At. Hydratwaſſer	224,95	4,71
8 At. Kryſtalliſationswaſſer	449,91	9,42
	4776,34	100,00

Es verliert bei 120° dieſe acht Atome Kryſtalliſationswaſſer, behält aber das Hydratwaſſer.

Man erhält ein Doppelſulfat von Morphin, indem man dem neutralen Sulfat eine angemeſſene Menge Säure zuſetzt und den Überſchuß davon mittels Aether entfernt, welcher das Doppelſulfat nicht auflöſt.

Salpeterſaures Morphin. Um es zu erhalten, muß man das Morphin mit ſehr verdünnter Salpeterſäure behandeln: es kryſtalliſirt beim Abdampfen in ſternförmigen Gruppen und löſt ſich in dem anderthalbfachen Gewichte Waſſers auf.

Eſſigſaures Morphin. Dieſes Salz kryſtalliſirt ſchwer. Es giebt beim freiwilligen Verdunſten Nadeln, welche ſich in Büſchel vereinigen. Während der Verdunſtung verliert es einen Theil ſeiner Säure. Es ſcheint, daß es dieſelbe von freien Stücken verlieren kann, ſelbſt wenn es kryſtalliſirt iſt. Seine Wirkung auf den thieriſchen Organismus iſt folglich nothwendigerweiſe verſchieden, je nach ſeinem veränderten Zuſtande, wegen des großen Unterſchiedes der Löslichkeit, welcher zwiſchen dem eſſigſauren Salze ſtattfindet, das ſich leicht im Waſſer löſt und zwiſchen dem Morphin, welches in dieſer Flüſſigkeit beinahe unlöslich iſt. Jedoch wird dieſes Salz in der Medicin vorzugsweiſe vor allen andern angewendet. *)

Salzſaures Morphin. Es kryſtalliſirt in Nadeln oder in federartigen Kryſtallen. Es erfordert ſein 16 bis 20 faches Gewicht Waſſer, um ſich aufzulöſen, und wenn man dieſes verdampft, ſo geſteht die ganze Maſſe beim Erkalten. Man bereitet es, indem man die flüſſige Salzſäure mit Morphin ſättigt.

Noch erhält man es, indem man einen Strom von trocknem Salzſäuregas auf getrocknetes Morphin leitet. Auf dieſe Art bereitet, enthält es:

1 At. Morphin	3600,32	88,7
1 At. Salzſäure	455,14	11,3
	4055,46	100,0

*) Eben deßwegen iſt es aber auch nöthig, eine beſtimmte Vorſchrift zu ſeiner Bereitung zu geben. Hr. Kukla, Fabrikant chem. Produkte in Wien, ſtellt es folgendermaſſen dar (Baumg. Zeitſchr. f. Phyſ. etc. B. 4): Reines Morphin wird zerrieben, mit Eſſigſäure von 1,067 ſp. Gew. zu ſteifem Brey angerührt, in warmer Luft auf einer flachen Schale getrocknet, dann zerrieben und im Falle einer unvollkommenen Sättigung bei überſchüſſigem Morphin mit wenig Eſſigſäure dieſes Verfahren nochmals wiederholt, wodurch man ein blendend weißes Pulver erhält.

Will man dieſes Salz ſehr rein und ſchnell kryſtalliſirt haben, ſo erhitzt man reines Morphin mit ſeiner 5—6fachen Menge Alkohol von 0,84 ſp. Gew. in einem Glaskolben zum Sieden und ſetzt ſo viel concentrirte Eſſigſäure nach und nach zu, bis alles aufgelöſt iſt und die Flüſſigkeit wenig ſauer reagirt. Nach dem Erkalten wird die Flüſſigkeit filtrirt und mit dem 6fachen Vol. Aether übergoſſen. Nach Verlauf einiger Zeit entzieht der Aether der Löſung den Alkohol, nimmt zugleich die allenfalls überſchüſſige Eſſigſäure mit auf, während das eſſigſaure Morphin ſich in kleinen Kryſtallen am Boden des Glaſes abſetzt. D. Ueberſ.

Chlorſaures Morphin. Dieſes Salz wird bereitet, indem man das Morphin mit Chlorſäure ſättigt. Es kryſtalliſirt in langen, ſehr dünnen Prismen; die Hitze zerſetzt es ſchnell, indem ein Rückſtand übrig bleibt, welcher ſich aufbläht und ſich verkohlt. Die Salpeterſäure färbt es gelb und nicht roth, wie dies mit den andern Morphinſalzen der Fall iſt.

Das ſaure phosphorſaure Morphin kryſtalliſirt in Würfeln; das mekonſaure iſt nicht kryſtalliſirt erhalten worden. Letzteres Salz würde jedoch eine aufmerkſame Unterſuchung verdienen, da es ſcheint, daß das Morphin in dieſer Geſtalt im Opium enthalten iſt.

Die übrigen Salze ſind nicht unterſucht worden, und überhaupt ſind die Kenntniſſe, welche man über das Morphin und ſeine Verbindungen beſitzt, weit davon entfernt, vollſtändig zu ſeyn.

Pelletier hat bekannt gemacht, daß im Opium ein Stoff enthalten ſey, welchen er Paramorphin nennt. Wir wiſſen, daß er dieſen neuen Stoff fortwährend als einen beſondern betrachtet, und daß er ſich vorgenommen hat, ihn bald näher kennen zu lernen *).

Codein.

Robiquet, Ann. de Chim. et de Phys. LI, 259.

3347. Das Codein iſt 1832 von Robiquet entdeckt worden, bei Gelegenheit der Prüfung, welcher dieſer geſchickte Chemiker das neu von Robertſon vorgeſchlagene Verfahren zur Bereitung des Morphins unterwarf. Dieſes Verfahren beſteht darin, daß man, wie gewöhnlich, das Opium in Waſſer maceriren läßt, die Auflöſung zu gehöriger Conſiſtenz bringt und ſie mittels Chlorcalcium zerſetzt: es bildet ſich mekonſaurer Kalk, welcher ſich niederſchlägt, und ſalzſaures Morphin und Codein, die aufgelöſt zurückbleiben.

Man engt die Flüſſigkeit ein, um dieſe Salze zum Kryſtalliſiren zu bringen, und wiederholt die Kryſtalliſationen, um

*) Dieſes iſt in letzterer Zeit auch geſchehen. S. die Zuſätze zu dieſem Kapitel. D. Ueberſ.

ſie vollkommen weiß zu erhalten. Man zerſetzt hierauf das ſalzſaure Morphin durch Ammoniak, um das Morphin für ſich darzuſtellen. Robiquet extrahirt das Codein aus den Mutterlaugen, die nach der Fällung des Morphins zurückbleiben.

Um es abzuſcheiden, concentrirt man dieſe Laugen und erhält dadurch eine kryſtalliniſche Maſſe, welche man unter die Preſſe bringt und mit ſiedendem Waſſer behandelt. Es löſt ſich nur ein Theil und ſetzt ſich beim Erkalten in kleinen, ſeidenartigen und warzenförmigen, vollkommen weißen Büſcheln ab.

Man behandelt dieſe Kryſtalle mit einer Löſung von cauſtiſchem Kali. Es ſetzt ſich ein pulverförmiges Codeinhydrat ab, welches man mit einer geringen Menge kalten Waſſers auswäſcht, ſodann trocknet und zuletzt mit kochendem Aether behandelt. Der Aether löſt einen Theil von dieſer pulverförmigen Materie auf, und die Auflöſung liefert durch freiwillige Verdunſtung kleine ſtrahlige, harte und durchſcheinende Plättchen, und nach längerer Zeit einen beinahe ſyrupähnlichen Rückſtand. Indem man zu dieſem letzteren etwas Waſſer fügt, fällt man unmittelbar eine Menge ſehr weißer Nadeln, welche man mit ein wenig Waſſer auswäſcht, nachdem man ſie auf ein Filtrum gebracht hat; dieſe getrockneten Kryſtalle ſtellen das reine Codein dar.

Pelletier hat ſich überzeugt, daß die bei dem von Serürner angegebenen Verfahren erhaltenen Mutterlaugen Codein enthalten.

Aus hundert Pfunden Opium erhält man ſechs Unzen Codein.

Das auf einem Platinbleche der Hitze ausgeſetzte Codein verbrennt mit Flamme; in einer Röhre erhitzt, geräth es bei ungefähr 150° ins Schmelzen und wird beim Erkalten zu einer kryſtalliniſchen Maſſe; in Waſſer aufgelöſt, zeigt es eine ſehr merkliche Alkaleſcenz, ſelbſt in der Kälte. Es iſt viel löslicher, als die bereits unterſuchten Alkaloïde.

Tauſend Theile Waſſer löſen davon 12,6 Theile bei 15°, 37 Theile bei 43° und 58,8 Theile bei 100° C.

Wenn man dem ſiedenden Waſſer mehr Codein zuſetzt, als es löſen kann, ſo zerfließt der Überſchuß und bildet, eben=

ſo wie das Mekonin, eine ölichte Lage auf dem Boden des Gefäßes; dieſe wäſſerige Löſung liefert bei einem gehörig geleiteten Erkalten durchſcheinende und völlig beſtimmte Kryſtalle. Das Codein iſt unlöslich in den alkaliſchen Auflöſungen; es verbindet ſich mit den Säuren und bildet beſtimmte Salze; das Nitrat beſonders kryſtalliſirt mit der größten Leichtigkeit. Die Galläpfeltinctur veranlaßt einen reichlichen Niederſchlag in den Codeinauflöſungen. Es unterſcheidet ſich von dem Morphin dadurch, daß die Salpeterſäure es nicht roth färbt und daß es durch das Eiſenperchlorür nicht blau wird.

Es enthält, im trocknen Zuſtande, nach Robiquet:

62 At. Kohlenſtoff	2372,12	72,0
40 At. Waſſerſtoff	250,00	7,5
2 At. Stickſtoff	177,02	5,4
5 At. Sauerſtoff	500,00	15,1
	3299,14	100.0

Das kryſtalliſirte Codein ſtellt ein Hydrat dar, gebildet aus:

1 At. Codein .	3299,14	93,2
4 At. Waſſer .	225,00	6,8
	3524,14	100,0

Dieſe Kryſtalle verlieren ihr Waſſer durch die Hitze.

Das ſalzſaure Codein, das einzige unter den Salzen dieſer Baſe, das unterſucht worden iſt, enthält:

1 At. Codein	3299,14	86,2
1 At. Salzſäure	455,14	13,8
	3754,28	100,0

W. Gregory hat die Wirkung unterſucht, welche das ſalpeterſaure Codein auf den thieriſchen Organismus ausübt, und hat beobachtet, daß in Doſen von 4 oder 6 Gran es eine geiſtige Aufregung hervorbringt, ähnlich jener, welche die berauſchenden Flüſſigkeiten veranlaſſen, begleitet von einem Jucken, welches ſich über den ganzen Körper verbreitet. Nach Verlauf von einigen Stunden folgt auf dieſen Zuſtand eine unangenehme Abſpannung mit Eckel und zuweilen mit Erbrechen. Kunkel hat bemerkt, daß das Codein viel von ſeiner Wirkſamkeit auf den Organismus verliert, wenn es mit Säuren verbunden iſt.

Narkotin.

Syn. Deroſne'ſches Salz; Opian.

Deroſne, Ann. de chim. B. 45. S. 257. — Robiquet, Ann. de chim. et de phys. B. 5, S. 275 u. B. 51, S. 275. — Liebig, Pogg. Annal., B. 21, S. 29. — Derſelbe, Ann. d. Pharm., B. 6. S. 35.

3348. Das Narkotin wurde 1804 von Deroſne aufgefunden; aber die Natur dieſes Stoffes, welchen man mit dem Namen Deroſne'ſches Salz bezeichnete, wurde lange Zeit verkannt. Sertürner betrachtete es als mekonſaures Morphin, und von Deroſne war es mit dem Morphin ſelbſt verwechſelt worden. Robiquet bewies im Jahr 1817, daß dieſe beiden Alkalien nebeneinander im Opium exiſtiren und daß ſie mit beſtimmt verſchiedenen Eigenſchaften begabt ſeyen.

Das Narkotin beſitzt nicht, wie die vorigen Stoffe, die Eigenſchaft, die blaue Farbe des gerötheten Lakmuspapiers wiederherzuſtellen; da es indeſſen ſich mit den Säuren verbindet und kryſtalliſirbare Salze bildet, muß man es dennoch den vegetabiliſchen Baſen anreihen.

Das Narkotin wird im Allgemeinen mittels der verſchiedenen Proceſſe erhalten, welche, als zur Bereitung des Morphins dienend, beſchrieben worden ſind: es findet ſich gewöhnlich mit dieſer letztern Subſtanz gefällt, und es war bereits die Rede von den Mitteln, welche man anwenden kann, um es davon zu trennen.

Man kann es außerdem, nach Robiquet, directe aus dem Opium erhalten, wenn man jenen Stoff mit rectificirtem Schwefeläther behandelt. Man weiß, daß wirklich das Narkotin im Aether löslich iſt und daß dieſe Eigenſchaft oft benützt wird, um dieſes Alkali vom Morphin zu trennen.

Wenn das reine Narkotin in kochendem Aether oder Alkohol aufgelöſt wird, ſo ſetzt es ſich beim Erkalten in farbloſen Kryſtallen, die gewöhnlich voluminöſer ſind, als jene des Morphins, oder in glänzenden Splittern ab. Es geräth bei einer wenig erhöhten Temperatur ins Schmelzen, verliert Waſſer und kryſtalliſirt, indem es ſich abkühlt. Es iſt unlöslich in kaltem, ſehr wenig löslich in ſiedendem Waſſer. In

Aether und in den fetten Oelen löſt es ſich leicht auf. Es hat nicht, wie das Morphin, einen bittern Geſchmack und bringt mit den Eiſenperoxydſalzen keine blaue Farbe hervor.

Nach Liebig iſt das Narkotin zuſammengeſetzt aus:

80 At. Kohlenſtoff	3057,48	oder vielmehr	65,67
40 At. Waſſerſtoff	249,59		5,32
2 At. Stickſtoff	177,03		3,78
12 At. Sauerſtoff	1200,00		25,63
	4684,10		100,00

Hundert Theile Narkotin verbinden ſich mit 9,52 trockner Salzſäure, woraus als Atomgewicht 4799 ſich ergiebt, was mit der von der Analyſe gelieferten Zahl hinlänglich übereinſtimmt.

Die Narkotinſalze ſind wenig unterſucht worden. Man erhält ſie, indem man in den verdünnten Säuren ſo viel Narkotin auflöſt, als ſie aufnehmen können, und die Auflöſung abdampft. Sie ſind bitterer als die Morphinſalze und röthen das Lakmuspapier.

Das ſalzſaure Narkotin iſt ſehr löslich: man gelangt, nach Robiquet, dennoch dahin, es kryſtalliſirt zu erhalten, wenn man in der Trockenſtube eine zur Syrupsconſiſtenz concentrirte Solution dieſes Salzes ſtehen läßt. Es bilden ſich darin nach Verlauf einer gewiſſen Zeit ſtrahlige Gruppen, welche mehr und mehr an Ausdehnung zunehmen und endlich das Gefäß in Geſtalt einer undurchſichtigen, aus ſehr feinen und dichtgedrängten Nadeln beſtehenden Maſſe einnehmen. Durchs Austrocknen nimmt dieſe Maſſe eine bedeutende Härte an und erlangt Halbdurchſichtigkeit. Man erhält viel deutlicher ausgebildete Kryſtalle, wenn man das in Waſſer gelöſte ſalzſaure Narkotin zur Trockne abdampft und es wieder mit ſiedendem Alkohol behandelt, welcher es beim Erkalten als eine kryſtalliſirte Maſſe ſich abſetzen läßt. Dieſes Salz enthält:

1 At. Narkotin	4684,10	91,1
1 At. Salzſäure	455,14	8,9
	5139,24	100,0

Die verdünnte Schwefelſäure verbindet ſich mit dem Narkotin und giebt ein Sulfat, welches man kryſtalliſirt erhalten kann.

Die Eſſigſäure löſt das Narkotin gleichfalls in der Kälte auf; es ſcheint aber, daß ſie ſich ſogleich von ihm trennt, wenn man die Auflöſung dem Abdampfen unterwirft; man benutzt dieſe Eigenſchaft, um das Narkotin vom Morphin zu trennen, denn das eſſigſaure Morphin iſt beſtändiger. Wenn ein eſſigſaures Narkotin exiſtirt, ſo iſt wenigſtens gewiß, daß ſich daſſelbe ſehr leicht zerſetzt.

Die andern Salze, die das Narkotin möglicherweiſe bildet, ſind noch nicht erhalten worden.

Narcein.

Pelletier, Ann. de Chim. et Phys. L, 262.

3349. Das Narcein iſt 1832 von Pelletier bei Gelegenheit ſeiner intereſſanten Arbeit, betreffend die Analyſe des Opiums, entdeckt worden; einige nähere Angaben über dieſe Analyſe werden das Verfahren kennen lehren, welches man zur Gewinnung des Narceins anwenden muß.

Pelletier behandelte mit kaltem Waſſer auf gewöhnliche Weiſe ein Kilogramm Opium von Smyrna; die durch dieſe Behandlung erhaltenen Flüſſigkeiten wurden, nach vorgängigem Filtriren, ſehr langſam verdampft, um daraus ein feſtes Extract zu erhalten.

Das von Neuem mit deſtillirtem Waſſer behandelte Opiumextract löſte ſich auf, indem es eine glänzende und kryſtalliniſche Materie zurückließ. Dieſe Materie war Narkotin; in der That hatte Derosne daſſelbe zum erſten Mal erhalten, als er das Opiumextract auf dieſe Weiſe mit Waſſer behandelte.

Die Löſung von Opiumextract, aus welcher man das Narkotin, wenn nicht ganz, doch großentheils, abgeſchieden hatte, wurde bis zu 100 Grad erhitzt; man goß in dieſelbe einen leichten Ueberſchuß von Ammoniak, um das Morphin zu fällen, und unterhielt das Aufkochen zehn Minuten lang, um ſo viel als möglich den Ueberſchuß des flüchtigen Alkali zu verjagen. Beim Erkalten der Flüſſigkeit kryſtalliſirte das Morphin. Dieſes Morphin iſt, wie bekannt, nicht ganz rein; denn indem man es mit Aether behandelt, trennt man

Narkotin und eine andere Subſtanz davon, welche unter dem Namen Mekonin bald betrachtet werden ſoll.

Nachdem man mit Hülfe des Ammoniaks den größten Theil des in der Opiumlöſung enthaltenen Morphins ausgeſchieden hat, concentrirt man die Flüſſigkeiten bis zur Hälfte ihres Volumens. Nach vollſtändigem Erkalten laſſen ſie noch eine gewiſſe Menge Morphin fahren: in die Flüſſigkeit gießt man Barytwaſſer; es bildet ſich augenblicklich ein Niederſchlag von mekonſaurem Baryt.

Man trennt dieſes Salz durch Filtriren, fügt der Flüſſigkeit baſiſch-kohlenſaures Ammoniak bei, um den Ueberſchuß von Baryt, welchen ſie enthält, auszuſcheiden, und indem man, nach neuem Filtriren derſelben, ihre Temperatur erhöht, vertreibt man daraus den Ueberſchuß von baſiſch-kohlenſaurem Ammoniak. Die Flüſſigkeit wird alsdann zur Conſiſtenz eines dicken Syrups abgedampft und mehrere Tage an einem kühlen Orte ſtehn gelaſſen. Sie geſteht dann zu einer breiichten Maſſe, auf welcher man Kryſtalle wahrnimmt. Man bringt dieſe Maſſe zum Abtropfen, preßt ſie zwiſchen Leinwand ſtark aus, und behandelt ſie hierauf mit kochendem Alkohol von 40 Graden, in welchem ſie ſich theilweiſe auflöſt.

Die weingeiſtigen Flüſſigkeiten, der Deſtillation unterworfen und auf ein geringes Volumen gebracht, liefern beim Erkalten eine kryſtalliniſche Maſſe, welche man reinigt und ſehr weiß erhält, indem man ſie mehrmals löſen und kryſtalliſiren läßt. Dieſe Materie iſt das Narcein.

Das Mekonin, eine andere im Opium enthaltene, kryſtalliſirbare Subſtanz findet ſich oft mit dem Narcein gemengt; man trennt beide mittels Aether, der nur das erſtere löſt. Das Mekonin findet ſich außerdem in größerer Menge in den Mutterlaugen, die das Narcein geliefert haben.

3350. Das reine Narcein erſcheint in Geſtalt einer weißen, ſeidenähnlichen Materie, in feinen und langen Nadeln. Wenn es in Alkohol kryſtalliſirt hat, liefert es mehr abgeplattete und gleichſam filzige Kryſtalle, welche vierſeitige Prismen zu ſeyn ſcheinen.

Dieſe Subſtanz iſt ohne Geruch; ihr Geſchmack iſt leicht bitter und hat etwas metalliſches. Das Narcein erfor-

dert, um ſich aufzulöſen, 230 Theile ſiedendes Waſſer und 375 Theile Waſſer von einer Temperatur von 14 Grad. Es ſchmilzt bei ungefähr 92° und erſtarrt zu einer weißen, durchſichtigen Maſſe von kryſtalliniſchem Anſehen. Bei 110° wird es gelb, und bei noch höherer Temperatur zerſetzt es ſich; es iſt ſchmelzbarer als das Morphin und das Narkotin.

Die concentrirten Mineralſäuren wirken mit vieler Heftigkeit auf das Narcein und verändern es gänzlich. Die nämlichen Säuren, mit Waſſer verdünnt, verbinden ſich mit ihm, und einige bringen bemerkenswerthe Erſcheinungen hervor. Die Salzſäure z. B., mit dem dritten Theil ihres Gewichtes Waſſer verdünnt, giebt dem Narcein, im Augenblick wo ſie damit in Berührung kommt, eine mehr oder weniger tief azurblaue Farbe, von beträchtlichem Glanz. Wenn man Waſſer genug hinzuſetzt, um die Verbindung zu löſen, ſo ethält man eine ganz farbloſe Löſung. Bevor ſie verſchwindet, geht die blaue Farbe in Violett-Roſa über. Dieſe Färbung zeigt ſich nicht immer, beſonders wenn das Waſſer, worin man die blauen Kryſtalle löſt, nicht ſauer iſt; aber wenn man die farbloſe Löſung langſam abdampfen läßt, ſo erhält man eine roſa-violette Kruſte, die außen ſich blau färbt, wenn nicht zu viel Säure in der Flüſſigkeit iſt. Bei einem Ueberſchuß von Säure iſt die Farbe gelb und die Materie wird verändert. Indem man mittels Calciumchlorür das Waſſer vom farbloſen Narceinhydrochlorat abſorbiren läßt, ſtellt man dieſe roſenfarbnen, violetten und blauen Färbungen wieder her. Indem das Narcein dieſe Färbungen hervorbringt, hat es außerdem keine Veränderung erlitten; denn wenn man die Löſung mit einem Alkali behandelt, ſchlägt es ſich aus der ſalzigen Verbindung mit allen ſeinen bekannten Eigenſchaften nieder. Dieſe Erſcheinungen haben, wie man ſieht, einige Aehnlichkeit mit jenen, die das Kobaltchlorür hervorbringt.

Die verdünnte Schwefelſäure und Salpeterſäure bringen die nämlichen Erſcheinungen hervor, wie die Salzſäure. Die concentrirte Salpeterſäure zerſetzt das Narcein und wandelt es in Sauerkleeſäure um.

Das Narcein enthält nach Pelletier:

Kohlenſtoff	.	54,73
Waſſerſtoff	.	6,52
Stickſtoff .	.	4,33
Sauerſtoff	.	34,42
		100,00

was hinreichend mit der Formel $C^{64} H^{40} Az^{2} O^{16}$ überein⸗ſtimmt.

Mekonin.

Dublanc d. j., Ann. de Chim. et de Phys. V, 49. — Couërbe, ebendaſ. L, 337.

3351. Das Meconin wurde von Dublanc d. j. und gleichzeitig von Couerbe aus dem Opium erhalten; letzte⸗rem verdankt man, was man Poſitives von dieſem Stoffe weiß.

Er unterſcheidet ſich dadurch von den vegetabiliſchen Al⸗kalien, daß er keinen Stickſtoff enthält.

Um ihn zu bereiten, ſchneidet man das Opium in kleine Stücke und behandelt es mit kaltem Waſſer, bis das Waſſer ſich nicht mehr merklich färbt; man filtrirt die Löſungen und dampft ſie bis zur Conſiſtenz von 8° nach Baumé's Aräo⸗meter ab. Man fügt Ammoniak, welches mit dem fünf⸗ bis ſechsfachen Gewichte Waſſers verdünnt iſt, hinzu, bis kein Niederſchlag mehr erfolgt. Der ſich bildende Niederſchlag iſt ſehr zuſammengeſetzt; er enthält viel Morphin und wenig Nar⸗kotin. Man ſcheidet ihn durch Decantiren nach Verfluß von einigen Tagen ab; alsdann wäſcht man ihn aus, bis das letzte Waſchwaſſer faſt ohne Farbe iſt.

Nachdem dieſe Waſchwäſſer und die Flüſſigkeiten, wor⸗in ſich der Bodenſatz gebildet hat, vereinigt ſind, verdampft man ſie bei einer gelinden Hitze bis zur Syrupsconſiſtenz und läßt ſie fünfzehn bis zwanzig Tage lang an einem kühlen Orte ſtehn. Nach Verlauf dieſer Zeit findet man in der Flüſſig⸗keit eine Menge körniger Kryſtalle, welche man von der Mut⸗terlauge trennt, abtropfen läßt und endlich bei gelinder Wärme abtrocknet, nachdem man ſie vorher unter die Preſſe gebracht hat.

Die Maſſe, welche man erhält, iſt von bräunlicher Farbe, bisweilen falb. Sie enthält, unabhängig von dem Mekonin, einige andere Subſtanzen und beſonders Narcein. Um das Mekonin daraus zu gewinnen, behandelt man ſie mit ſiedendem Alkohol von 36°, bis dieſes Löſungsmittel keine Wirkung mehr zu haben ſcheint. Man vereinigt die weingeiſtigen Flüſſigkeiten und deſtillirt ſie, bis ſie ungefähr auf ein Dritttheil reducirt ſind. Beim Erkalten bildet ſich ein kryſtalliniſcher Abſatz, welcher das Mekonin enthält. Man preßt die erhaltenen Kryſtalle aus und concentrirt die Mutterlaugen von Neuem, welche auf dieſe Art neue Kryſtalle von unreinem Mekonin liefern.

Um dieſe Produkte zu reinigen, löſt man ſie in ſiedendem Waſſer auf, fügt Thierkohle hinzu und filtrirt. Die Kryſtalle, welche ſich abſetzen, ſind beinahe weiß, enthalten aber noch Narcein. Man behandelt ſie mit Schwefeläther, welcher nur das Mekonin auflöſt; letzteres kryſtalliſirt im Zuſtande vollkommener Reinheit durch freiwillige Verdunſtung der Löſung. Der Rückſtand beſteht in beinahe reinem Narcein.

Das Mekonin iſt nicht ganz in den ammoniakaliſchen Flüſſigkeiten enthalten, die über dem Morphin ſchwimmen; es ſchlägt ſich zuweilen gleichzeitig mit dieſem nieder. Man kann ſich ſeiner durch wiederholtes Auswaſchen bemächtigen.

3352. Man kann dieſe beiden Stoffe mit Leichtigkeit trennen, ohne den Gang zu unterbrechen, welchen man befolgt, um das Morphin zu erhalten. Man erſchöpft nämlich den durch Ammoniak erhaltenen Niederſchlag mittels ſiedenden Alkohols von 36° und ſtellt die Auflöſungen an einen kühlen Ort. Das Morphin kryſtalliſirt mit einer gewiſſen Menge Narkotin verbunden. Das Mekonin bleibt in der Flüſſigkeit zurück; man deſtillirt letztere bis zur Hälfte, um noch viel Morphin davon zu trennen, welches man mit dem erſten vereinigt. Den zurückbleibenden Alkohol mindert man in gleicher Weiſe von Neuem und unterwirft den Rückſtand einer dritten und bisweilen ſelbſt einer vierten Kryſtalliſation; man erhält braune Kryſtalle, die man mit Schwefeläther behandelt, welcher das Mekonin und das Narkotin auflöſt. Man verdampft den Aether und behandelt das von ihm

verbliebene Reſiduum mit ſiedendem Waſſer und Thierkohle; das Waſſer löſt nur das Mekonin, das man kryſtalliſiren läßt und von Neuem mit Aether auszieht, um es in den Zuſtand abſoluter Reinheit zu verſetzen.

Das Opium liefert im Allgemeinen nur eine ſehr geringe Menge Mekonin; auch muß man wenigſtens zwölf Pfund Opium behandeln, um eine erhebliche Quantität deſſelben zu erhalten. Wenn man mit Sorgfalt zu Werke geht, kann man eine halbe Gramme davon auf ein Kilogramm Opium erhalten. Dasjenige Opium, welches zur Bereitung deſſelben am geeignetſten ſcheint, iſt das im Handel unter dem Namen Opium von Smyrma vorkommende. Es giebt Varietäten von Opium, welche faſt gar keines liefern.

3353. Das Mekonin iſt ganz weiß, ohne Geruch, von anfangs unmerklichem, bald ſehr merklich ſcharfem Geſchmack; es iſt gleichzeitig in Waſſer, in Alkohol und in Aether löslich und kryſtalliſirt ſehr gut in einer wie in der anderen dieſer Flüſſigkeiten. Es kryſtalliſirt in ſechsſeitigen Prismen mit diedriſcher Endigung.

Einer Temperatur von 90° C. ausgeſetzt, geräth das Mekonin ins Schmelzen und verwandelt ſich in eine farbloſe, völlig klare Flüſſigkeit. Bei 155° deſtillirt es ohne Veränderung über, und beim Erkalten geſteht es zu einer weißen Maſſe, welche das Anſehen des Fettes darbietet.

Im Waſſer iſt es bei gewöhnlicher Temperatur wenig löslich; in der Wärme aber iſt es darin ſehr löslich; denn es erfordert 265 Theile kalten Waſſers, um ſich aufzulöſen, und nur 18 Theile ſiedenden Waſſers.

Die mit dem vierten Theile oder der Hälfte ihres Gewichtes Waſſer verdünnte Schwefelſäure löſt das Mekonin in der Kälte auf; die Auflöſung iſt klar und farblos; wenn man ſie ſehr gelind erhitzt, ſo wird das Mekonin verändert; es bilden ſich grünliche Streifen und bald erſcheint die Flüſſigkeit ſchön dunkelgrün. Wenn man alsdann Alkohol in die Flüſſigkeit gießt, wird ſie roſenfarben. Verjagt man den Alkohol durch Wärme, ſo erſcheint die grüne Farbe wieder. Wenn man der grünen Flüſſigkeit Waſſer zuſetzt, ſo fällt man dadurch augenblicklich eine braune flockichte Materie, welche ſich,

ſelbſt durch Aufkochen, in der ſchwachen Säure nicht mehr auflöſt. Doch iſt die filtrirte Flüſſigkeit roſenfarben, wird durch Concentriren wieder grün und bildet auf Zuſatz von Waſſer einen neuen Niederſchlag.

Die ſo erhaltene caſtanienbraune Materie iſt in concentrirter Schwefelſäure, welche ſie grün färbt, mit Hülfe einer gelinden Hitze löslich; in Waſſer iſt es unlöslich und löſt ſich dagegen leicht in Alkohol und Schwefeläther auf, welcher es dunkel roſenroth färbt.

Bei gewöhnlicher Temperatur löſt die concentrirte Salpeterſäure das veränderte Mekonin auf, und die Auflöſung nimmt eine hellgelbe Farbe an. Indem man ſie erhitzt, entweicht die Säure ohne Erſcheinen von Salpetergas und es bilden ſich gelbliche Kryſtalle, die, gereinigt, in Geſtalt langer vierſeitiger Prismen mit quadratiſcher Baſis erſcheinen. Dies iſt ein neues Product, welches noch nicht unterſucht worden iſt.

Das Chlor zerſetzt gleichfalls das geſchmolzene Mekonin und färbt es blutroth. Beim Erkalten verliert die Farbe an ihrer Intenſität, und die Maſſe geſteht zu nadelförmigen, dichtgedrängten Kryſtallen. Um die Art der Veränderung genau beurtheilen zu können, welche das Mekonin bei dieſen verſchiedenen Verſuchen erfahren hat, bedürfte es neuer Unterſuchungen. Couerbe hat einige nähere Angaben über dieſen Gegenſtand geliefert, welche wir hier nicht anführen wollen, da ſeine Verſuche mit allzu kleinen Quantitäten des Stoffes angeſtellt worden ſind.

Nach Couerbe enthält das Mekonin $C^{18} H^{8} O^{4}$, nämlich:

Kohlenſtoff	60,23
Waſſerſtoff	4,74
Sauerſtoff	35,03
	100,00

Delphinin.

Lassaigne u. Feneulle, Ann. de Chim. et de Phys. XII, 358. — Brandes, Schweigger's Journ. XXV, 369. — Feneulle, Journ. de Pharmac. IX, 4. — Couërbe, Ann. de Chim. et de Phys. LII, 359.

3354. Das Delphinin iſt 1819 von Laſſaigne und Feneulle in den Stephanskörnern (Delphinium Staphysagria entdeckt worden. Ungefähr um dieſelbe Zeit wurde es in Deutſchland von Brandes erhalten.

a. Das Verfahren von Laſſaigne und Feneulle beſteht darin, die geſtoßenen Körner mit Waſſer zu behandeln, die filtrirten Flüſſigkeiten einzuengen und ſie zuvörderſt mit neutralem, ſodann mit baſiſch-eſſigſaurem Blei zu behandeln.

Man ſcheidet den Ueberſchuß von Blei durch Schwefelwaſſerſtoff aus und verdampft zur Trockne. Während der Concentration der Flüſſigkeit trennt ſich eine braune Subſtanz davon, die beim Erkalten zerbrechlich wie Harz wird und welche man mittels Waſſers auswäſcht, bis dieſe Flüſſigkeit aufhört, ſich zu zerſetzen.

Man läßt dieſe Subſtanz in einer hinreichenden Quantität Waſſer mit Magneſia ſieden, ſammelt den Niederſchlag auf ein Filtrum, ſodann behandelt man ihn mit Alkohol von 40°. Beim freiwilligen Verdunſten der weingeiſtigen Flüſſigkeit erhält man eine weiße Subſtanz von pulverförmigem Anſehen, die hin und wieder einige kryſtalliniſche Punkte zeigt; dies iſt das noch unreine Delphinin. Dieſes Verfahren iſt wenig ergiebig.

b. Couerbe gibt eine andre Methode an. Man ſtampft den Samen, um ihn zu einem Teig zu machen, und erſchöpft ihn mit ſiedendem Alkohol von 36°, den man ſodann der Deſtillation unterwirft.

Man erhält ein Extract von ſchwärzlichrother Farbe, fettiger und ſehr ſcharfer Beſchaffenheit. Man läßt daſſelbe mit Waſſer ſieden, das mit Schwefelſäure angeſäuert iſt, bis ſich dieſes nicht mehr merklich färbt, oder beſſer, bis ein in die Flüſſigkeit gebrachtes mineraliſches Alkali keinen Niederſchlag mehr giebt. Durch dieſes Mittel erhält man alles Delphinin im Zuſtande eines unreinen Sulfates, und ſcheidet eine große Menge Fettigkeit ab, welche man zurückläßt. Indem man in das unreine, ſchwefelſaure Delphinin eine Löſung von Kali oder Ammoniak gießt, fällt man jene Baſe daraus. Man behandelt ſie mit ſiedendem Alkohol und Thier-

kohle. Man filtrirt die Flüſſigkeit und verdampft ſie, um das Delphinin zu erhalten. In dieſem Zuſtande iſt es noch nicht ganz rein. Ein Pfund Stephanskörner kann 55 bis 60 Gran dergleichen rohes Delphinin geben.

Um es zu reinigen, löſt man es in Waſſer auf, welches mit Schwefelſäure angeſäuert iſt, filtrirt die Auflöſung und gießt tropfenweiſe mit der Hälfte ihres Gewichtes Waſſer verdünnte Salpeterſäure hinzu. Auf dieſe Weiſe fällt man daraus eine rothe oder ſchwarze, harzichte Materie und die ſehr ſauer gewordene Flüſſigkeit verliert alle Farbe. Man fügt ſo lange Säure hinzu, bis kein Niederſchlag mehr erfolgt. Das ſchwefelſaure Salz muß mit Waſſer in hinreichend großer Menge verdünnt ſeyn; außerdem würde das Harz, indem es ſich niederſchlägt, das Delphinin mitnehmen. Man läßt alsdann das Ganze vier und zwanzig Stunden lang in Ruhe. Nach Verlauf dieſer Zeit hat ſich die harzichte Materie auf den Boden des Glaſes geſetzt. Man decantirt die Flüſſigkeit und zerſetzt das ſchwefelſaure Delphinin, welches ſie enthält, mittels verdünnter Kalilöſung. Der Niederſchlag wird mit Alkohol von 40° wieder vorgenommen; wenn die Flüſſigkeit filtrirt und deſtillirt iſt, erhält man eine etwas gelbliche Materie von harzichtem Anſehen. Man behandelt ſie mit ſiedendem Waſſer, um ein wenig Salpeter davon zu trennen. Zuletzt zieht man ſie mit Aether aus, der das reine Delphinin löſt, das man dann durch Abdampfen ſcheidet. Der im Aether unlösliche Rückſtand beſitzt eine ſehr große Schärfe; es iſt dies das Staphyſain, wovon bald die Rede ſeyn wird.

c. Berzelius giebt folgende Methode als leicht ausführbar an. Man läßt die Körner mit Waſſer, das mit Schwefelſäure angeſäuert worden iſt, digeriren, fällt die ſaure Flüſſigkeit durch ein Alkali oder durch Magneſia und läßt den gewaſchenen und getrockneten Rückſtand mit Alkohol ſieden, welcher das Delphinin löſt. Um dasſelbe vollkommen zu entfärben, reicht es hin, es als Salz mit Thierkohle ſieden zu laſſen und es durch Aetzammoniak zu fällen; es nimmt die Form einer Gallerte an. In Alkohol gelöſt und durch Abdampfen

wieder geſammelt, erſcheint es als ein kryſtalliniſches Pulver, welches beim Abtrocknen undurchſichtig wird.

3355. Das Delphinin, wenn es rein iſt, riecht etwas nach Ambra; es iſt feſt, löslich in Aether und noch beſſer in Alkohol, kaum löslich im Waſſer von allen Temperaturen. Sein Geſchmack iſt unerträglich wegen ſeiner Schärfe, welche die Kehle angreift und lange fortbeſteht; es kryſtalliſirt nicht. Bei 120° C. geräth es ins Schmelzen. Eine ſtärkere Hitze zerſetzt und verkohlt es.

Die verdünnten Säuren löſen es, ohne es zu verändern. Concentrirt, zerſetzen ſie es. Die Schwefelſäure färbt es anfangs roth, dann verkohlt ſie es. Die Salpeterſäure löſt es bei gewöhnlicher Temperatur nicht ſonderlich gut auf; aber in der Wärme wirkt ſie zerſtörend darauf ein und verwandelt es in ein bittres und ſaures Harz.

Das Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf dasſelbe ein; aber bei 150 oder 160° greift es dasſelbe lebhaft an, färbt es grün, ſodann dunkelbraun und macht es ausnehmend zerreiblich. Es bildet ſich Salzſäure, und die Maſſe, die in Alkohol löslich war, bleibt es nur noch theilweiſe; der Aether löſt einen andern Theil von dieſer Materie auf; endlich bleibt ein pulverichter Rückſtand von dunkel caſtanienbrauner Farbe.

Nach Couërbe iſt das reine Delphinin zuſammengeſetzt aus

54 At. Kohlenſtoff	2063,82	77,00
38 At. Waſſerſtoff	237,12	8,89
2 At. Stickſtoff	177,03	6,61
2 At. Sauerſtoff	200,00	7,50
	2677,97	100,00

Das reine in Alkohol gelöſte Delphinin färbt den Veilchenſyrup grün und ſtellt die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her. Es bildet mit den Säuren Salze, die im Allgemeinen ſehr löslich ſind und einen außerordentlich bittern und ſcharfen Geſchmack beſitzen. Dieſe Salze ſind bis jetzt noch wenig unterſucht worden.

3356. Schwefelſaure Delphininſalze. Nach Fenelle giebt es deren zwei: ein neutrales Salz und ein

baſiſches Salz, welches um die Hälfte weniger Schwefelſäure enthält.

Wenn man das Delphinin mittels Schwefelſäure ſättigt und das Salz an freier Luft abdampft, ſo erhält man eine durchſcheinende, harte, gummiähnliche Maſſe, die ſich im Waſſer und im Alkohol mit Leichtigkeit löſt. Die Löſung hat einen bittern, hintennach ſehr ſcharfen Geſchmack. Das Gefühl von Schärfe, welches ſich der Zunge und den Lippen mittheilt, dauert mehrere Stunden.

Salpeterſaures Delphinin. Das mit ſchwacher Salpeterſäure geſättigte Delphinin giebt eine farbloſe Auflöſung: indem man ſie concentrirt, nimmt ſie eine gelbe Farbe an; wenn es trocken iſt, zeigt es die nämliche Farbe und ein kryſtalliniſches Anſehen.

Das ſalzſaure Delphinin iſt zerfließlich. Das ſauerkleeſaure erſcheint in Geſtalt weißer Blätter und beſitzt, wie die übrigen Salze, einen ſehr ſcharfen Geſchmack.

Staphyſain.

3357. Das Staphyſain iſt löslich bei gewöhnlicher Temperatur, etwas gelblich; ins Schmelzen geräth es bei 200° C. Bei einer höheren Temperatur zerſetzt es ſich, läßt viel Kohle zurück und entwickelt ammoniakaliſche Produkte.

Die Salpeterſäure wandelt es, unter dem Einfluſſe der Hitze, in ein bitteres, ſaures Harz um. Das Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf daſſelbe ein; aber bei 150° verändert es daſſelbe, färbt es dunkler, macht es ſehr zerbrechlich und benimmt ihm ſeinen ſcharfen Geſchmack; das Produkt iſt theilweiſe löslich in Aether und in Alkohol und die Flüſſigkeit beſitzt durchaus keine Schärfe mehr.

Die verdünnten Säuren löſen es nach Art der organiſchen Alkalien auf, aber ohne wahre ſalzige Verbindungen damit zu geben. Das Waſſer löſt einige Tauſendtheile dieſes Stoffes auf, und erlangt dadurch einen ſcharfen Geſchmack.

Nach Couërbe enthält es $C^{64} H^{46} Az^2 O^4$, wonach es ſich den organiſchen Baſen nähert.

Veratrin.

Pelletier u. Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. XIV, 69. — Meißner, Schweigger's Journ. XXV, 377. — Pelletier u. Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. XXIV, 163. — Couerbe, a. a. O. LII, 352.

3358. Das Veratrin (Vératrine) iſt 1819 von Pelletier und Caventou und faſt zu derſelben Zeit in Deutſchland von Meißner entdeckt worden. Es findet ſich in der weißen Nießwurz (Veratrum album), im Sabadillſamen (Veratrum Sabadilla) und wahrſcheinlich in mehreren andern Pflanzen aus dieſem Geſchlechte.

Pelletier und Caventou behandeln den Sabadillſamen, um das Veratrin daraus darzuſtellen, mit Schwefeläther, welcher eine fettige Materie, eine kryſtalliſirbare flüchtige Säure und verſchiedene andere Stoffe auflöſt. Sie nehmen darauf den Rückſtand mit ſiedendem Alkohol vor und erhalten dunkelbraun gefärbte Tinkturen, welche man filtrirt und durch Abdampfen zur Extractconſiſtenz bringt.

Man behandelt dieſen Rückſtand abermals mit kaltem Waſſer, das alles löſt, ausgenommen eine geringe Menge fettiger Materie, die man durch Filtriren abſondert. Wenn die Löſung langſam abgedampft und von Neuem filtrirt iſt, gießt man neutrales, eſſigſaures Blei in dieſelbe, welches einen reichlichen, gelben Niederſchlag hervorbringt; die Flüſſigkeit wird beinahe farblos. Wenn letztere von dem Niederſchlag getrennt iſt, ſo leitet man einen Strom von Schwefelwaſſerſtoffgas hinein, um das im Ueberſchuß darin enthaltene Blei zu fällen. Iſt die Flüſſigkeit abermals filtrirt und abgedampft, ſo behandelt man ſie mit Magneſia.

Der Magneſianiederſchlag wird mit kochendem Alkohol erſchöpft. Indem man dieſen abdeſtillirt, erhält man eine pulverförmige Subſtanz, die anfangs gelblich iſt, aber durch wiederholte Löſung in Alkohol und Fällung mit Waſſer vollkommen weiß werden kann. Dieſe weiße Materie iſt das noch unreine Veratrin.

Couërbe hat den Sabadillſamen der Behandlung unterworfen, welche bei der Bereitung des Delphinins beſchrie-

ben worden iſt. Das Veratrin wird alsdann ohne Schwierigkeit erhalten, und jedes Pfund Sabadillſamen liefert eine Drachme rohes Veratrin.

3359. Das nach dieſen Methoden erhaltene Veratrin erſcheint in Geſtalt eines gelben, zerbrechlichen und ſchmelzbaren Harzes; zertheilt, erſcheint es weiß; aber es iſt weit entfernt, rein zu ſeyn, denn wenn man es auflöſt, ſey es in Alkohol oder in geſäuertem Waſſer, ſo färbt es die Auflöſungen ſtark gelb. Um es zu reinigen, löſt man es in ſehr ſchwacher Schwefelſäure auf, verdünnt die Auflöſung mit Waſſer und behandelt das ſchwefelſaure Veratrin, wie man es in dieſem Zuſtand erhält, mit einigen Tropfen Salpeterſäure, welche einen reichlichen ſchwarzen und pechartigen Niederſchlag veranlaßt. Indem man die Flüſſigkeit decantirt und ſie mit verdünnter Kalilöſung zerſetzt, erhält man eine alkaliſche Materie; es reicht hin, dieſe mit kaltem Waſſer zu waſchen und mit kochendem Alkohol von 40° wieder vorzunehmen, um ſie von allen unorganiſchen Salzen zu befreien.

Aber alſo gewonnenes Veratrin iſt dann noch *nicht ganz* rein und enthält wenigſtens drei Subſtanzen, wovon eine fähig iſt, zu kryſtalliſiren. Um dieſelben von einander zu trennen, behandelt man die erhaltene Maſſe mit ſiedendem Waſſer; dieſe Flüſſigkeit färbt ſich gelb und löſt zwei Subſtanzen auf. Die eine von ihnen, die kryſtalliſirbar iſt, ſetzt ſich beim Erkalten ab, in Geſtalt von ſehr leicht roſa gefärbten Kryſtallen; es iſt das Sabadillin; die Mutterlauge enthält nur noch Spuren dieſes Stoffes. Aber ſie enthält eine Subſtanz, die ſich, in dem Maße als das Waſſer ſich concentrirt, in Form von ölichten Tröpfchen, die auf der Flüſſigkeit ſchwimmen, ausſcheidet; eine vollſtändige Abdampfung giebt dieſe harzichte Materie von röthlicher Farbe und ſehr ſcharfem Geſchmack: von Couërbe wird ſie Sabadillin-Gummiharz genannt.

Nach dieſer Behandlung mit Waſſer wird das alkaliſche Extract wieder mit reinem Aether behandelt, bis dieſe Flüſſigkeit nichts mehr angreift. Die der freien Luft ausgeſetzten Löſungen geben eine faſt weiße, dem Pech ähnliche

Subſtanz, die zerbrechlich wird, wenn man ſie leicht im leeren Raume erwärmt. Sie iſt das reine Veratrin.

Endlich wird der im Waſſer und im Aether unlösliche Rückſtand mit Alkohol wieder vorgenommen, welcher ihn löſt, und beim Abdampfen ein eigenthümliches Harz (das Veratrinharz) zurückläßt, welches Couërbe Veratrin (le vératrin) nennt, während er, und mit ihm mehrere Andere, das wahre Alkaloid durch la vératrine, die Veratrine, bezeichnet.

3360. Im Zuſtande der Reinheit erſcheint das Veratrin in Geſtalt eines beinahe weißen und nicht kryſtalliſirbaren Harzes, das feſt, zerbrechlich und bei einer Temperatur von 115° ſchmelzbar iſt.

Dieſer Stoff reagirt nach Art der Alkalien auf die geröthete Lakmustinctur. Er verbindet ſich mit den Säuren, ſättigt ſie und bildet mit mehreren von ihnen Salze, welche kryſtalliſiren. Er iſt beinahe unlöslich in Waſſer; Alkohol und Aether ſind ſeine beſten Auflöſungsmittel.

Das Veratrin hat keinen Geruch; aber auf die Naſenſchleimhaut gebracht erregt es heftiges Nieſen; eine unwägbare Menge ruft dieſe Wirkung in hohem Grade hervor. Sein Geſchmack iſt von ausnehmender Schäfe, aber ohne Beimiſchung von Bitterkeit. In ſehr kleinen Doſen verurſacht es fürchterliches Erbrechen, indem es die Schleimhäute reizt; einige Grane reichen hin, um den Tod herbeizuführen.

Das Veratrin enthält nach Couërbe

68 At. Kohlenſtoff	2598,89	71,24
43 At. Waſſerſtoff	268,32	7,51
2 At. Stickſtoff	177,03	4,85
6 At. Sauerſtoff	600,00	16,39
	3644,22	100,00

Es bildet mit den Säuren Salze, die ſchwer kryſtalliſiren; das Sulfat und das Hydrochlorat ſind die einzigen, welche man in dieſem Zuſtande erhalten hat.

Schwefelſaures Veratrin. Es bildet ſich, indem man das Veratrin mit etwas Waſſer, das mit Schwefelſäure angeſäuert worden, zuſammenreibt; die Maſſe geräth in Bewegung, verdickt ſich und gewinnt ein ſchaumichtes Anſehen; man fügt alsdann etwas mehr Waſſer hinzu und erhitzt es

im Waſſerbad, um eine vollkommene Löſung zu erhalten. Aus letzterer kryſtalliſirt das Sulfat durch freiwillige Verdunſtung in langen, ſehr dünnen Nadeln, welche vierſeitige Prismen zu ſeyn ſcheinen. Wenn man dieſes Salz erhitzt, ſo ſchmilzt es, verliert ſein Kryſtalliſationswaſſer und verkohlt ſich, indem es weiße, mit ſchweflichter Säure gemengte Dämpfe entwickelt. Es iſt, nach Couërbe, zuſammengeſetzt aus einem Atom Säure, einem Atom Baſe und vier Atomen Waſſer, das es durch die Hitze verliert.

Chlorſaures Veratrin. Iſt nicht kryſtalliſirt erhalten worden. Es wird durch Abdampfen zu einer Schicht von gummichtem Anſehen und Bernſteingeruch.

Jodſaures Veratrin. Es nimmt durch Austrocknen den Anſchein einer gummichten Maſſe ohne kryſtalliniſche Form an.

Salzſaures Veratrin. Wenn man einen Strom von Salzſäuregas auf Veratrin leitet und die Maſſe in Waſſer löſt, oder beſſer, wenn man dieſes Alkali mit Salzſäure ſättigt, welche mit Waſſer ſehr verdünnt worden, ſo geben die Löſungen, ſich ſelbſt überlaſſen, in dem einen wie im andern Falle Kryſtalle von Hydrochlorat. Sie ſind weniger hart und weniger lang, als die Kryſtalle des Sulfates der nämlichen Baſe.

Das ſalzſaure Veratrin iſt ſehr löslich im Waſſer und im Alkohol; es zerſetzt ſich leicht durch die Hitze und enthält ein Atom Baſe und vier Volumina Säure.

3361. Veratrinharz (Vératrin). Couërbe bezeichnet mit dieſem Namen einen braunen, in Aether und in Waſſer unlöslichen, bei der Reinigung des wahren Veratrins erhaltenen Stoff. Es iſt bei gewöhnlicher Temperatur feſt, und bei 185° C. flüſſig. Stark erhitzt, zerſetzt es ſich, und es entſtehen dadurch ſtickſtoffhaltige Produkte. Es verbindet ſich mit den verdünnten Säuren, ohne ſie zu ſättigen, und bringt keine kryſtalliſirbare, ſalzige Verbindung hervor. Es enthält C^{56} H^{36} Az^{2} O^{6}.

Sabadillin. Das Sabadillin, eine andere von Couërbe bei der Reinigung des rohen Veratrins erhaltene Subſtanz, ſtellt ſich in Geſtalt kleiner, ſtrahlichter Kryſtalle dar.

Dieſe Subſtanz iſt weiß, von unerträglicher Schärfe; die Hitze zerſetzt ſie, ohne ſie zu ſublimiren; bei 200° fängt ſie an zu ſchmelzen. Alsdann erlangt ſie ein harzichtes und bräunliches Anſehen. Wenn man die Temperatur noch mehr erhöht, ſo wird ſie ſchwarz und zerſetzt ſich gänzlich, indem ſie einen beträchtlichen Rückſtand von Kohle hinterläßt.

Das warme Waſſer löſt das Sabadillin ſehr gut und läßt daſſelbe in Geſtalt von Kryſtallen ſich abſetzen, in dem Maaße als es ſich abkühlt; aber damit die Kryſtalliſation ſich zeige, muß die Löſung einen gewiſſen Grad von Concentration haben, oder Gummiharz enthalten.

Der Alkohol, ſein beſtes Auflöſungsmittel, löſt ſein mehrfaches Gewicht davon, läßt es aber nicht kryſtalliſiren; der Aether löſt nicht eine Spur davon.

Die concentrirte Schwefelſäure färbt es braun und verkohlt es; gehörig verdünnt, bildet ſie mit dem Sabadillin ein kryſtalliſirbares Sulfat. Die Salzſäure verhält ſich auf gleiche Weiſe und giebt ein Hydrochlorat.

Das Sabadillin iſt alkaliniſch; es ſättigt eine ſehr große Menge Säure. Couërbe legt ihm folgende Formel bei: $C^{40} H^{26} Az^{2} O^{5} + H^{4} O^{2}$. Es verliert dieſes Waſſer bei 180° im leeren Raume.

3364. (Sabadillin-) Gummiharz. Endlich die dritte von Couërbe bei der Reinigung des Veratrins erhaltene Subſtanz iſt ſehr löslich in Waſſer; ſie iſt röthlich, fähig, wenn ſie im leeren Raume leicht erhitzt wird, ein ſchwammichtes Anſehen und eine vollkommene Zerbrechlichkeit anzunehmen; ſie beſitzt alkaliſche Eigenſchaften, ſättigt ungefähr eben ſo viel Säure, wie das Sabadillin, kryſtalliſirt aber nicht, wie dieſes, im Salzzuſtande. Die Alkalien fällen ſie immer aus ihren ſalzigen Verbindungen und verbinden ſich nicht mit ihm. Bei 165° geräth ſie ins Schmelzen.

Der Alkohol löſt dieſen Stoff mit der größten Leichtigkeit; der Aether löſt nur Spuren davon auf.

Die Salpeter-, Schwefel- und Salzſäure bringen bei ihrer Einwirkung auf dieſe Subſtanz nichts Eigenthümliches hervor.

Ihre Zuſammenſetzung iſt ſehr merkwürdig; denn ſie wird, nach Couërbe, durch $C^{40} H^{28} Az^{2} O^{6}$ ausgedrückt, d. h. durch ein Atom Sabadillin, welches ein Atom Waſſer gebunden haben würde. Es iſt zu wünſchen, daß dieſe beiden Stoffe mit Sorgfalt verglichen werden möchten.

Atropin.

Vauquelin, Ann. de Chim. LXXII, 53. — Brandes, Schweigg. Journ. XXVIII, 9. — Runge, Schweigg. Journ. XLIII, 483. — Tilloy, Journ. de Pharm. XIV, 658. — Ranque u. Simonin, Journ. gén. de méd. Nro. CIII, 36. — Geiger u. Heſſe, Ann. d. Pharm. V, 43 u. VI, 44. — Liebig, Ann. d. Pharm. VI, 66. — Mein, Ann. d. Pharm. VI, 67.

3363. Vauquelin hatte 1809 eine Analyſe der Belladonna unternommen und in dem Safte dieſer Pflanze Chlorkalium, ſalpeterſaures, ſchwefelſaures, ſauerkleeſaures und eſſigſaures Kali, Eiweißſtoff, endlich einen in Alkohol löslichen und das wirkſame Princip der Belladonna enthaltenden Extractivſtoff gefunden.

Brandes machte 1819 die Exiſtenz eines Alkali in dieſer Pflanze bekannt; aber ſpäter zog man dieſe Entdeckung in Zweifel. Dieſe Schwierigkeiten ſcheinen gehoben, ſeitdem Runge dargethan hat, daß die ſchwächſten kauſtiſchen Alkalien das Daturin zerſetzen. Man muß alſo ihren Gebrauch bei ſeiner Bereitung vermeiden. Auf dieſe Beobachtung gründet ſich das folgende Verfahren von Mein.

Man nimmt vier und zwanzig Theile Belladonnawurzeln, von zwei- bis dreijährigen Pflanzen geſammelt, macht ſie zu ſehr feinem Pulver und ſtellt ſie mit 60 Theilen Alkohol von 0,86 in Digeſtion. Man läßt die gegenſeitige Berührung mehrere Tage lang dauern, preßt dann ſtark aus und behandelt den Rückſtand von Neuem mit einer gleichen Quantität Alkohol. Wenn die Tinkturen vereinigt und filtrirt ſind, ſo fügt man einen Theil gelöſchten Kalk hinzu und überläßt das Gemenge während 24 Stunden ſich ſelbſt. Nachdem man die Flüſſigkeit filtrirt hat, fügt man verdünnte Schwefelſäure tropfenweiſe hinzu, bis ein leichter Ueberſchuß

davon vorhanden iſt. Es ſchlägt ſich ſchwefelſaurer Kalk nieder, weshalb man noch einmal zu filtriren genöthigt iſt.

Man deſtillirt die Flüſſigkeit bis zur Hälfte oder ſelbſt noch etwas mehr; dem Rückſtande ſetzt man ſechs bis acht Theile Waſſer zu und erhitzt dann das Ganze bis aller Alkohol entwichen iſt. Man engt die Flüſſigkeit mit Vorſicht bis auf den dritten Theil ein. Wenn ſie erkaltet iſt, fügt man tropfenweiſe eine concentrirte Löſung von kohlenſaurem Kali hinzu, bis die Flüſſigkeit ſich nicht mehr trübt, und läßt das Gemenge einige Stunden lang in Ruhe.

Wenn die Flüſſigkeit reich an Atropin iſt, ſo geſteht ſie gewöhnlich, nach Verlauf von einiger Zeit der Ruhe, zu einer gallertartigen Maſſe. Man filtrirt oder decantirt die Mutterlaugen mit Vorſicht und ſetzt kohlenſaures Kali hinzu, bis ſie ſich nicht mehr trüben.

Das Gemenge, ſich ſelbſt überlaſſen, geſteht bald zu einer Gallerte und zeigt auf ſeiner Oberfläche oder in ſeiner Maſſe weiße, ſternförmige Punkte von kryſtalliſirtem Atropin. Durch Umrühren läßt die gallertartige Maſſe Mutterlauge fahren, welche man durch Preſſen zwiſchen Löſchpapier entfernt.

Das rohe und feuchte Atropin würde durch Auswaſchen mit Waſſer viel verlieren; man läßt es trocknen und bildet daraus mit Waſſer einen Teig; dieſes Waſſer entfernt man durch Auspreſſen zwiſchen Papierblättern, und läßt den Rückſtand von Neuem trocknen.

Dieſen löſt man in ſeinem fünffachen Gewicht Alkohol, filtrirt die Löſung und fügt ihr das ſechs- bis achtfache Volumen reinen Waſſers bei. Durch dieſen Zuſatz wird die Flüſſigkeit milchicht, oder ſie nimmt bald dieſes Anſehen an, indem man den überſchüſſigen Alkohol verdampft. Nach Verlauf von vier und zwanzig Stunden findet man das Atropin in Kryſtallen von hellgelber Farbe; nachdem man dieſelben mit einigen Tropfen Waſſer gewaſchen hat, trocknet man ſie auf Löſchpapier.

Die Belladonnawurzel liefert ungefähr drei Tauſendtheile ihres Gewichtes reines Atropin.

3364. Dieſe Baſe iſt weiß, kryſtalliſirt in durchſcheinenden Prismen von Seidenglanz. Sie iſt geruchlos, löslich in abſolutem Alkohol und in Schwefeläther, welche in der Wärme mehr davon aufnehmen, als in der Kälte. Das Waſſer löſt bei gewöhnlicher Temperatur nur eine geringe Menge davon, ungefähr $\frac{1}{500}$; in der Wärme löſt es mehr. Dieſe Löſung beſitzt eine ſehr unangenehme Bitterkeit und färbt das durch eine Säure geröthete Lakmuspapier blau. Auf das Auge gebracht, erweitert ſie, ſelbſt ſehr verdünnt, die Pupille ſehr ſchnell und nachhaltig.

Das Atropin verflüchtigt ſich nicht bei der Temperatur des ſiedenden Waſſers; aber bei einer höheren Temperatur ſchmilzt es, und verwandelt ſich dann in Dämpfe, die ſich zu einer firnißähnlichen Schichte verdichten. An der Luft erhitzt, ſchmilzt es, verbreitet brenzlichte Dämpfe, wird braun und verbrennt mit einer hellgelben, wenig rußenden Flamme.

Das Chlor verändert es wenig. Es bildet mit den Säuren beſtimmte Zuſammenſetzungen: das Sulfat und das Acetat haben mehr Neigung zu kryſtalliſiren, als das Hydrochlorat oder das Nitrat. Das reine Kali fällt es aus ſeinen ſalzigen Löſungen; daſſelbe geſchieht durch das Aetzammoniak. Die wäſſerige Löſung des Atropins giebt mit Galläpfelaufguß einen weißen und reichlichen Niederſchlag. Durch Goldchlorür wird es citronengelb und durch Platinlöſung iſabellfarben gefällt.

Die Wirkungsweiſe des leicht geſäuerten Goldchlorürs ſcheint charakteriſtiſch. Der citronengelbe Niederſchlag nimmt nämlich, nach Verlauf von einiger Zeit der Ruhe, eine kryſtalliniſche Structur an und beſteht wahrſcheinlich in einer Zuſammenſetzung aus ſalzſaurem Atropin und Goldchlorür.

Die concentrirte Schwefelſäure, die Salpeter- und Salzſäure löſen die Atropinkryſtalle ohne Gasentbindung auf; dieſe Auflöſungen ſind farblos. Durch die Einwirkung der Hitze wird die Schwefelſäure leicht braun, die Salpeterſäure nimmt eine hellgelbe Farbe an und die Salzſäure färbt ſich nicht.

Mit Kalihydrat erhitzt, läßt das Atropin ammoniakaliſche Dämpfe in Menge entweichen. In der Kälte und in

ſehr verdünnter Auflöſung zerſtören das Kali, das Natron und ſogar der Kalk dieſe Baſe, die dabey durch ein in den Säuren lösliches, aber nicht kryſtalliſirbares und auf die Pupille keine Wirkung äußerndes Produkt erſetzt wird.

Durch bloße Berührung mit Waſſer und Luft bei gewöhnlicher Temperatur verliert das Atropin die Eigenſchaft zu kryſtalliſiren; die ſchon gebildeten Kryſtalle verſchwinden; die Flüſſigkeit nimmt eine gelbe Farbe an und liefert einen unkryſtalliſirbaren, in jedem Verhältniſſe in Waſſer löslichen Rückſtand. Das auf dieſe Weiſe veränderte Atropin bekommt einen eckelerregenden narkotiſchen Geruch. Uebrigens iſt die Veränderung unbeträchtlich; das Alkali iſt eben ſo giftig als vorher, und wenn man es mit einer Säure verbindet und die Auflöſung mit Thierkohle behandelt, ſo ſchlagen die Alkalien feſtes und kryſtalliſirbares Atropin daraus nieder.

Nach Liebig iſt das Atropin zuſammengeſetzt aus:

68 At. Kohlenſtoff	2601,68	70,98
46 At. Waſſerſtoff	287,50	7,83
2 At. Stickſtoff	177,02	4,83
6 At. Sauerſtoff	600,00	16,36
	3666,20	100,00 *)

Hyoſcyamin.

Brandes, Schweigg. Journ. XXVIII, 91. — Döbereiner, ebendaſ. 105. — Lindbergſon, Scherer's Ann. VIII, 60. — Geiger u. Heſſe, Annal. d. Pharm. B. VII, 270.

3365. Das Hyoſcyamin wurde von Brandes im Bilſenkraute (Hyoscyamus niger) gefunden. Seine Bereitung iſt ſchwierig, wegen der ſchnellen Veränderung, die es unter dem Einfluſſe des Waſſers und der freien Alkalien erleidet. Es wird in allen Verhältniſſen im Waſſer löslich.

*) Obige Zahlenverhältniſſe ſind den im Originale befindlichen falſchen, auf einer unrichtigen Umwandlung der von Geiger in ſeiner Abhandlung über einige giftige org. Alkalien gebrauchten Gmelin'ſchen Verhältniß-Zahlen in die von Gay-Luſſac beruhenden, untergeſchoben.

D. Ueberſ.

Um es zu erhalten, behandelt man den Samen des Bilſenkrautes mit Alkohol, mit oder ohne Zuſatz von Säure. Man läßt die Flüſſigkeiten abdampfen, behandelt dieſelben mit Kalk und nimmt den auf dieſe Weiſe erhaltenen Niederſchlag mit Schwefelſäure wieder vor. Man concentrirt die Flüſſigkeit, welche ſchwefelſaures Hyoſcyamin enthält, und ſetzt einen Ueberſchuß von gepulvertem, kohlenſaurem Natron hinzu. Hiedurch fällt man das Hyoſcyamin, welches man ſchnell von der alkaliſchen Auflöſung trennt, indem man es unter die Preſſe bringt und in abſolutem Alkohol löſt. Die filtrirte Flüſſigkeit behandelt man mit Kalk und Thierkohle. Den größern Theil des Alkohols entfernt man durch gelinde Erhitzung, indem man ein wenig Waſſer hinzufügt. Wenn das Hyoſcyamin noch nicht farblos iſt, ſo muß man es von Neuem mit einer Säure verbinden und mit Kohle und Kalk behandeln. Das Produkt iſt ſehr wenig.

Das ſehr reine Hyoſcyamin kryſtalliſirt langſam in farbloſen, durchſcheinenden, ſeidenglänzenden, zuſammengehäuften oder ſternförmig angeordneten Kryſtallen. Dieſe Kryſtalle ſind geruchlos, wenig löslich in Waſſer, doch immerhin löslicher, als die des Atropin. Der Geſchmack des Hyoſcyamins iſt ſcharf, unangenehm, ähnlich dem des Tabaks; es iſt ſehr giftig. Die geringſte Quantität, auf das Auge gebracht, veranlaßt eine Erweiterung der Pupille, welche ſehr lange Zeit dauert.

Im feuchten Zuſtande iſt es alkaliſch. Mit Vorſicht deſtillirt, verflüchtigt es ſich und ſcheint alsdann nur eine geringe Veränderung zu erleiden. Immer zerſetzt ſich jedoch ein Theil deſſelben bei dieſer Operation und es entwickeln ſich ammoniakaliſche Dämpfe. Wenn man es mit Waſſer erhitzt, verflüchtigt ſich gleichfalls ein kleiner Theil; die deſtillirte Flüſſigkeit iſt leicht alkaliſch und erweitert die Pupille; aber der größere Theil verflüchtigt ſich nicht.

Mit den fixen Alkalien im Hydratzuſtande erhitzt, zerſetzt es ſich vollſtändig, unter Entwicklung von Ammoniak. Die wäſſerige Löſung des Hyoſcyamins, mit Jodtinktur gemiſcht, nimmt Kermesfarbe an. Sie giebt einen weißen reich-

lichen Niederſchlag mit Galläpfelaufguß, einen weißgelblichen mit Goldauflöſung, und keinen mit Platinauflöſung.

Die Hyoſcyaminſalze ſind neutral; ſie kryſtalliſiren und ſind eben ſo giftig als das reine Hyoſcyamin; ihre wäſſe-rige Löſung verhält ſich gegen die angegebenen Reagentien wie die des Alkali ſelbſt.

Das Hyoſcyamin iſt ſehr löslich in Alkohol ſowie in Aether.

Daturin.

Brandes, Schweigg. Journ. XXVI, 98. — Lindbergſon, Scher. Ann. VIII, 147. — Geiger und Heſſe, Ann. d. Pharm. VII, 272. — Simes, Journ. de Pharm. XX, 101.

3366. Das Daturin iſt 1819 von Brandes gefunden worden, indem er die Samen von Datura Stramonium unterſuchte.

Geiger und Heſſe erhielten dieſe Baſe durch ein Verfahren, ähnlich dem beim Hyoſcyamin angegebenen. Die Anwendung desſelben iſt ſogar leichter, weil das Daturin mehr Neigung hat, die feſte Form anzunehmen.

Simes nimmt ein Pfund feingepulverten Stramo-niumſamen und läßt ihn eine Stunde lang in drei Pinten ſchwachem Alkohol ſieden. Wenn die Flüſſigkeit noch warm filtrirt iſt, ſetzt man ihr vier Drachmen Magneſia zu und rührt das Gemenge während vier und zwanzig Stunden von Zeit zu Zeit um. Iſt der Niederſchlag geſammelt, ſo läßt man ihn einige Minuten lang mit zwölf Unzen Alkohol ſie-den; man filtrirt, behandelt das Durchgeſeihete mit Thier-kohle und erhält ſo eine neue, durchſcheinende und faſt farbloſe Flüſſigkeit. Auf die Hälfte reducirt und bis zum andern Tage ſtehen gelaſſen, läßt ſie Oelkügelchen und farb-loſe Daturinkryſtalle abſetzen. Bei fortgeſetztem freiwilligem Verdunſten ſetzen ſich nur Daturinkryſtalle ab, gemengt mit Oel und einer harzigen Maſſe. Indem man das rohe Da-turin mit geſäuertem Waſſer und Thierkohle wieder vor-nimmt, die Auflöſung durch Magneſia fällt und den Nieder-ſchlag mit Alkohol behandelt, giebt dieſer die reine Baſe.

Das Daturin kryſtalliſirt in vierſeitigen, farbloſen, glänzenden und zuſammengehäuften Prismen. Es iſt geruchlos; ſein Geſchmack iſt anfangs leicht bitter, ſodann wird er ſehr ſcharf, ähnlich dem des Tabaks. Es iſt ſehr giftig. Ein Achtel eines Grans reicht hin, um einen Sperling in Zeit von drei Stunden zu tödten. Auf das Auge gebracht, veranlaßt es eine ſtarke und andauernde Erweiterung der Pupille, die acht Tage lang und ſelbſt auch darüber währen kann.

Das Daturin, in Waſſer gelöſt, zeigt eine ſehr beſtimmte alkaliſche Reaction. Wenn man es mit Vorſicht erhitzt, ſo verflüchtigt es ſich theilweiſe ohne Veränderung in Geſtalt weißer Nebel; aber ein Theil zerſetzt ſich und giebt Ammoniak. Mit Waſſer erhitzt, verflüchtigt es ſich nicht. Wenn man es in der Wärme der Einwirkung der fixen, mit Hydratwaſſer verbundenen Alkalien ausſetzt, ſo zerſetzt es ſich, indem es ammoniakaliſche Dämpfe entwickelt.

In Waſſer iſt es wenig löslich; es erfordert bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 280 Theile Waſſer, und 72 bei der Siedhitze: die Löſung trübt ſich beim Erkalten, ohne daß das Daturin kryſtalliſirt. Immerhin verändert es ſich nicht ſo leicht durch Berührung mit Waſſer, als das Atropin und das Hyoſcyamin. Beim raſchen Abdampfen der wäſſerigen Löſung erhält man anfangs keine Kryſtalle; aber wenn man die formloſe Maſſe befeuchtet, oder beſſer, wenn man freiwillige Verdunſtung eintreten läßt, ſo bilden ſich neue Kryſtalle.

Die wäſſerige Löſung des Daturins verhält ſich zu den Reagentien, wie jene des Hyoſcyamins. Dieſe Baſe iſt auch ſehr löslich in Alkohol, beſonders in der Wärme; ſie iſt wenig löslich in Aether.

Die Daturinſalze geben ſehr ſchöne Kryſtalle und ſind im Allgemeinen unveränderlich an der Luft, und löslich. Sie wirken als ſtarke Gifte. Ihre wäſſerige Löſung verhält ſich zu den Reagentien, wie die des reinen Daturins. Die löslichen Mineralbaſen fällen das Daturin aus ihr in Geſtalt weißer Flocken, wenn die Flüſſigkeit nicht zu ſehr verdünnt iſt.

Das Atropin, das Hyoſcyamin und das Daturin unterſcheiden ſich ſo wenig von einander, daß ein tieferes Studium dieſer Baſen wohl zu einer Vereinigung derſelben führen könnte. Sie verdienen die Aufmerkſamkeit der Chemiker wegen der leichten Veränderung, die ſie von Seiten der alkaliſchen Hydrate erleiden, eine Erſcheinung, die, indem ſie ſie den Amiden nähert, den Weg zu einer bedeutenden Entdeckung in Betreff der wahren Natur der organiſchen Alkalien andeutet.

Solanin.

Desfosses, Journ. de Pharm. VI, 374 u. VII, 414. Payen u. Chevallier, Journ. de chim. méd. I. 517. — Otto, Annal. d. Pharm. VII, 150. — Blanchet, ebendaſ. 152.

3367. Das Solanin iſt von Desfoſſes in den Beeren des Nachtſchattens und in jenen der Kartoffel entdeckt worden. Man hat es in den Beeren mehrerer Solanumarten und beſonders des Bitterſüßes wieder gefunden.

Um es zu erhalten, reicht es hin, den Saft der reifen Beeren zu extrahiren und Ammoniak hinzuzufügen; das Solanin ſchlägt ſich als graulichés Pulver nieder. Man löſt es in ſiedendem Alkohol wieder auf, dem man ein wenig Thierkohle zuſetzt, filtrirt und dampft ab. Das reine Solanin ſetzt ſich ab.

Otto hat es aus den Keimen der Kartoffel ausgezogen. Man behandelt dieſelben mit Waſſer, das mit Schwefelſäure geſäuert iſt, und fällt die Schwefelſäure, die Phosphorſäure und den Extractivſtoff durch eſſigſaures Blei. Der beinahe farbloſen Flüſſigkeit fügt man hierauf in leichtem Ueberſchuß Kalkmilch bey, wodurch ein Niederſchlag entſteht, welchen man ſammelt und mit Alkohol von 0,80 ſieden läßt. Beim Abdampfen des letzteren erhält man das rohe Solanin, welches man durch mehrmaliges Löſen in Alkohol reinigt.

Dieſe Subſtanz iſt weiß, pulverförmig, glänzend, ohne Wirkung auf das Curcumapapier; jedoch ſtellt ſie die blaue Farbe des durch Säuren gerötheten Lakmuspapieres wieder her. Wenn man ſie mit Aetzkali behandelt, ſo giebt ſie wenig ammoniakaliſche Dämpfe; aber bei der trocknen Deſtil-

lation des ſalzſauren Solanins erhält man eine ölichte Flüſſigkeit, die, mit Kalkhydrat behandelt, Ammoniakgas in ſehr erheblicher Quantität hervorbringt.

Sie löſt ſich leicht in den Säuren auf und wird aus dieſen Auflöſungen durch die kräftigeren Baſen gefällt. Die Mehrzahl der Solaninſalze laſſen beim Abdampfen eine gummiähnliche Maſſe zurück; nur das Sulfat verwittert blumenkohlähnlich.

Ihre Wirkung auf den thieriſchen Organismus reihet ſie den narkotiſch-ſcharfen Giften an. Zwei oder drei Gran ſchwefelſaures Solanin tödteten ein Kaninchen nach einigen Stunden. Das Solanin lähmt die Hinterglieder dieſer Thiere; es reicht ſogar hin, das Hornvieh mit Waſchwaſſer von gekeimten Erdäpfeln zu tränken, um dieſe Art Lähmung hervorzubringen.

Das Solanin iſt von Blanchet analyſirt worden; es war ſeines Kryſtallwaſſers beraubt, welches ungefähr den zehnten Theil davon beträgt; es enthält:

Kohlenſtoff	62,0
Waſſerſtoff	8,9
Stickſtoff	1,6
Sauerſtoff	27,5
	100,0

was auf die Formel $C^{168} H^{136} Az^{2} O^{28}$ führen würde, welche man ſchwerlich anerkennen wird, ſo lange man nicht ihre Richtigkeit durch eine aufmerkſame Unterſuchung dargethan hat.

Emetin.

3368. Pelletier hat dieſe Baſe aus der Ipecacuanha ausgezogen, indem er dieſe Wurzel, gepulvert, mit Aether und ſodann mit kochendem Alkohol behandelte. Der Aether entfernt eine fettige Subſtanz; der Alkohol löſt das wirkſame Princip auf. Man verdampft letztere Flüſſigkeit, trennt eine fettige Materie davon, welche ſich ausſcheidet, und behandelt ſie mit Magneſia, um das unreine Emetin zu fällen. Der mit kaltem Waſſer ausgewaſchene und mit kochendem Alkohol

wieder vorgenommene Niederſchlag giebt an letztern das Emetin ab, welches man durch Abdampfen erhält. Man löſt es in geſäuertem Waſſer auf, behandelt die Flüſſigkeit mit Thierkohle und fällt das Emetin von Neuem. Die Waſchwäſſer enthalten immer welches, das man durch geeignete Manipulationen ſammeln kann.

Berzelius behandelt die Ipecacuanha direkte mit Waſſer, das mit Schwefelſäure angeſäuert iſt; er fällt ſodann das Emetin daraus durch Magneſia.

Dieſe Baſe iſt falb, färbt ſich an der Luft und iſt nicht in kryſtalliniſcher Geſtalt erhalten worden. Sie beſitzt alkaliſche Reaction und einen bittern Geſchmack. Bei 50° C. ſchmilzt ſie. Sie iſt unlöslich in Aether; in Alkohol löſt ſie ſich auf. Das kalte Waſſer löſt nur Spuren davon, aber das ſiedende Waſſer nimmt eine gewiſſe Menge derſelben auf.

Indem es ſich mit den Säuren vereinigt, bildet das Emetin Salze, die niemals neutral ſind und welche man nicht vollſtändig zum Kryſtalliſiren hat bringen können. Sie geſtehen zu gummichten Maſſen. Faſt alle ſind löslich; jedoch bilden die Gallusſäure und die Gerbeſäure weiße Niederſchläge in den Emetinauflöſungen.

Dieſe Baſe und ihre Salze beſitzen in einem ſehr hohen Grade die Fähigkeit, Erbrechen zu erregen. Ein Zehntel eines Grans reicht manchmal hin, um dieſe Wirkung hervorzubringen.

Es iſt wahrſcheinlich, daß das reine Emetin nicht bekannt iſt und daß dieſe Baſe, auf dieſelbe Weiſe behandelt, wodurch Couërbe dahin gelangt iſt, das Veratrin und das Delphinin zu iſoliren, beſtimmtere Eigenſchaften zeigen würde. Alles veranlaßt uns zu glauben, daß es, in dem Zuſtande, in welchem wir es kennen, mehrere Producte enthält.

Nicotin.

Vauquelin, Ann. de Chim. LXXI, 137. — Poſſelt u. Reimann, Geiger's Mag. d. Pharm. XXIV, 139. — Unverdorben, Poggendorff's Ann. VIII, 399.

3369. Vauquelin hatte 1809 eine Analyſe des friſchen Tabaks verſucht, und darin ein ölichtes, ſcharfes und riechendes Product gefunden, welchem er die hauptſächlichſten Eigenſchaften des Tabaks zuſchrieb. Dieſes Oel war alkaliſch und entwickelte ſich bei der Deſtillation nur inſofern, als man dem derſelben unterworfenen Produkte ein Alkali zuſetzte.

Poſſelt und Reimann haben dieſe Verſuche wieder aufgenommen und die Blätter von Nicotiana Tabacum, rustica, macrophylla und glutinosa unterſucht, welche ihnen eine neue, ſehr intereſſante Baſe lieferten, nämlich das Nicotin. Unabhängig von dieſem neuen Produkt enthält der Tabak Nicotianin, eine dem Kampher oder den flüchtigen kryſtalliſirbaren Oelen ähnliche Subſtanz.

Der Tabak enthält nicht ein Tauſendtel Nicotin. Man kennt mehrere Methoden, es zu gewinnen.

a. Man läßt den getrockneten Tabak mit Waſſer kochen, welches mit Schwefelſäure angeſäuert iſt, und verdampft den Abſud. Der mit Alkohol behandelte Rückſtand tritt an jenen das ſchwefelſaure Nicotin ab. Man concentrirt die neue Flüſſigkeit, ſetzt gelöſchten Kalk hinzu und veranſtaltet eine mäßige Deſtillation. Dieſe liefert Waſſer, das mit Ammoniak und Nicotin geſchwängert iſt.

Indem man dieſe Flüſſigkeit mit Aether ſchüttelt, bemächtigt ſich letzterer des Nicotins. Der in die Retorte gegoſſene und einer neuen Deſtillation mit dem kalkhaltigen Gemeng unterworfene wäſſerige Rückſtand nimmt eine neue Quantität Nicotin auf, welche er ferner dem Aether überläßt.

Wenn der Aether hinreichend damit geſchwängert iſt, entwäſſert man ihn durch Umſchütteln mit Calciumchlorür, dekantirt und deſtillirt ihn. Das Nicotin bleibt in der Retorte zurück.

b. Wenn man friſche Blätter deſtillirt, zieht man den Saft aus ihnen aus. Man klärt ihn ab und concentrirt ihn. Indem man gelöſchten Kalk hinzufügt, mit Vorſicht deſtillirt, und ſodann die deſtillirten Flüſſigkeiten mit Aether behandelt, verſchafft man ſich das Nicotin.

c. Auf die zuerſt angegebene Weiſe behandelt, giebt der Tabakſame daſſelbe Produkt.

Man kann das Nicotin und das Ammoniak trennen, indem man ſie mit Schwefelſäure ſättigt, zur Trockne verdampft und abermals mit abſolutem Alkohol behandelt, welcher das ſchwefelſaure Nicotin löſt, ohne das ſchwefelſaure Ammoniak anzugreifen. Man zerſetzt alsdann das ſchwefelſaure Nikotin durch Baryt, der das Nicotin in Freiheit ſetzt. Letzteres erhält man beim Abdampfen der Flüſſigkeit.

3370. Das durch einfache Abdampfung der daſſelbe enthaltenden ätheriſchen oder weingeiſtigen Flüſſigkeiten erhaltne Nicotin hat das Anſehen und die Conſiſtenz des Honigs. Aber im Oelbad bei 146° erhitzt, deſtillirt es langſam und beſitzt folgende Eigenſchaften:

Es iſt flüſſig, durchſichtig, farblos, von ſcharfem, ſtechendem und unangenehmem Geruche, welcher an den des Tabaks erinnert, von ſcharfem und brennendem Geſchmack. Bei 6° unter Null iſt es noch flüſſig. Es iſt ſtark alkaliſch. Bei 100° ſtößt es weiße, alkaliſche Dämpfe aus. Bei 240° zerſetzt es ſich unter Aufwallen, wird braun und verliert ſeine Schärfe. Der Luft ausgeſetzt, bräunt und verändert es ſich. Es entzündet ſich ſchwer, aber mit Hülfe eines Dochtes kann man es verbrennen, wie ein fettes Oel.

Das Waſſer löſt es in allen Verhältniſſen auf. Der Aether entreißt dem Waſſer viel davon. Das Terpentinöl löſt wenig davon auf, hingegen wird es vom Mandelöl gelöſt.

Das Jod färbt es gelb, alsdann kermesroth. Die concentrirte Salpeterſäure zerſetzt es.

Es iſt ſehr giftig.

Dieſe Baſe bildet Salze, die einen brennenden und ſcharfen Tabaksgeſchmack beſitzen. Sie ſind farblos, löslich in Alkohol und Waſſer, unlöslich in Aether. Das Sulfat iſt nicht kryſtalliſirbar; das Phosphat gleicht dem Cholesterin; das Oxalat und das Tartrat kryſtalliſiren; das Acetat giebt einen Syrup, ohne Erſcheinung von Kryſtallen. Das Acetat bildet mit Aetzſublimat ein weißes und flockichtes Doppelſalz. Mit Platinchlorür giebt es einen gelben und körnigen, im Waſſer löslchen Niederſchlag.

Das Nicotin iſt, wie man ſieht, noch wenig unterſucht worden. Es iſt ſchwer, ſich eines gewiſſen Verdachtes zu enthalten in Betreff des Vorhandenſeyns von freiem Ammoniak in den Produkten, die man als reines Nicotin betrachtet hat.

Daſſelbe muß ich vom Coniin ſagen, einer dem Nicotin analogen, und auf ähnliche Weiſe aus dem Schierling erhaltenen Subſtanz; und es überhebt uns dies hier des Eingehens in nähere Auseinanderſetzungen über daſſelbe, die anderswo ihre Stelle finden werden, wenn ſeine Exiſtenz ſich beſtätigt.

Zuſätze zum Kapitel XIX.

Zur Vervollſtändigung dieſes Kapitels müſſen wir noch Einiges anführen, welches theils erſt in letzterer Zeit unſere Kenntniß über die organiſchen Baſen vermehrt hat, theils aber, ſchon länger in Teutſchland bekannt, nicht zur Kenntniß der Franzoſen gelangte.

Zu 3320. Wirkung des Jods auf organiſche Alkalien.

Pelletier (Ann. de Chim. et de Phys. LXIII, 164) hat das Verhalten des Jods, der Hydrojodſäure und Jodſäure gegen mehrere Alkaloide näher ſtudirt. Das Jod verbindet ſich mit dem größten Theil derſelben zu Jodüren in beſtimmten Verhältniſſen, und zwar verhält ſich dasſelbe zur Baſe wie 2:1, wie beim Strychnin, oder wie 4:1, wie beim doppelt Jod-Brucin, oder wie 1:1, wie beim Chinin und Cinchonin.

Die org. Baſen können ſich ferner mit Jodſäure zu neutralen und ſauren, den Jodüren entſprechend zuſammengeſetzten Salzen verbinden.

Die Hydrojodſäure vereinigt ſich mit den org. Alkalien zu Salzen, welche gerne überſchüſſige Baſis aufnehmen. So ſind hydrojodſaures Strychnin und Brucin anderthalb baſiſche Salze ohne Kryſtallwaſſer. Dieſe Hydrojodate werden aber durch Jodſäure zerſetzt, indem aus der Jodſäure Jod frei wird und das hydrojodſaure Salz in Jodür verwandelt wird. Nur gegen Morphin wirkt das Jod zerſetzend ein. Ein Theil des Jods verbindet ſich mit dem Waſſerſtoff des Morphins zu Hydrojodſäure, während ein anderer ſich mit einem von dem Morphin herrührenden, organiſchen Stoffe verbindet. Von erſterem iſt keine Spur mehr aufzufinden, dagegen viel freies Jod.

Die Jodſäure oxydirt das Morphin, wie die Salpeterſäure, zu einer ſchön rothen Subſtanz.

Das Codein unterſcheidet ſich in ſeinem Verhalten gegen Jod weſentlich vom Morphin und reiht ſich den übrigen Baſen an.

Wirkung der Gerbeſäure auf die ſalzfähigen organ. Baſen.

Ueber dieſen Gegenſtand hat O. Henry eine ausführliche Arbeit bekannt gemacht. (Journ. de Pharm. 1835.) Die reine Gerbe-

ſäure, oder Subſtanzen, die ſolche enthalten, bringen mit den im Waſſer aufgelöſten Alkaloiden ſehr voluminöſe Niederſchläge hervor, welche Verbindungen von 1 At. Baſis und 2 At. Säure, alſo Bitannate darſtellen. Auf dieſe Eigenſchaft läßt ſich nicht nur eine Alkaloïdometrie, d. h. ein Mittel zur Erkennung der Menge eines Alkaloides in zu deren Bereitung zu verwendenden Vegetabilien, wie z. B. bei der Fabrikation des Chinins, gründen, ſondern ſie bietet auch einen einfachen Weg zur Darſtellung der org. Alkalien und zur Ausmittlung derſelben bei gerichtlich-chemiſchen Fällen dar.

Zur Darſtellung der Alkaloide verſetzt man einen wäſſerigen Auszug des Vegetabils mit einem concentrirten Galläpfel- oder Eichenrinden-Aufguß, bis noch ein Niederſchlag erfolgt. Dieſen ſammelt man auf Leinwand, wäſcht und preßt ihn aus und reibt ihn noch feucht mit einem kleinen Ueberſchuß von gelöſchtem Kalk zuſammen. Dieſes Magma läßt man im Waſſerbade austrocknen, zerreibt es und behandelt es mit warmen Alkohol, der das Alkaloid auflöſt, das gebildete Kalktannat aber zurückläßt. Erſteres wird auf die gewöhnliche Art gereiniget.

Zu 3346. Thebain (Paramorphin).

Pelletier, Journ. de Pharm. XXI, 555. Couërbe, Ann. de Ch. et de Phys. LV, 136. — Kanne, Ann. d. Pharm. XIX, 7.

Dieſes iſt das von Thiboumery entdeckte neueſte Alkaloid des Opiums, welches Pelletier näher unterſuchte und Paramorphin nannte, weil er glaubte, daß es mit dem Morphin gleiche Zuſammenſetzung habe, was jedoch nicht ſo iſt, weßhalb ihm Couërbe den Namen Thebain gab.

Behandelt man einen Opium-Aufguß mit Kalkmilch, und ſucht, wie bei Darſtellung anderer Alkaloide aus dem Niederſchlage das Morphin zu gewinnen, indem man denſelben mit Alkohol auszieht, ſo wird man finden, daß dieſer Abſatz kein Morphin enthält, indem dasſelbe in der alkaliſch gewordenen Flüſſigkeit aufgelöſt blieb. Hingegen löſt der Alkohol das Thebain auf. Um dasſelbe rein zu erhalten, dampft man die alkoholiſche Tinktur ab, und behandelt den braunen körnigen Rückſtand mit Aether, der beim Verdunſten einen gefärbten kryſtalliniſchen Rückſtand giebt. Dieſen löſt man in einer Säure auf, fällt mit Ammoniak und löſt ihn wieder in Alkohol oder Aether, um daraus das reine Thebain kryſtalliſiren zu laſſen.

Das Thebain iſt weiß, in Waſſer ſehr wenig, hingegen in Alkohol und Aether leicht löslich. Aus erſterm kryſtalliſirt es in warzenförmigen Anhäufungen, aus letzterm in abgeſonderten, prismatiſchen, ſtark glänzenden Kryſtallen. Es reagirt ſtark alkaliſch, ſchmeckt ſcharf ſtyptiſch, ſchmilzt zwiſchen 130° und 150° C. und erſtarrt wieder bei 110°. Hiebei verliert es 4 pr. C. Waſſer. Von ſtarken Säuren wird es zerſetzt, von verdünnten aber ohne Veränderung aufgelöſt. Die Salze des Thebains kryſtalliſiren ſchwierig. Durch Reiben wird dieſe Baſe ſtark negativ elektriſch. Sie wirkt giftig und nach Art des Strychnins auf den thieriſchen Organismus. Das Thebain beſteht nach Kanne aus:

50 At. Kohlenſtoff	1910,925	74,57
24 At. Waſſerſtoff	174,714	6,83
2 At. Stickſtoff	177,036	6,89
3 At. Sauerſtoff	300,000	11,71
	2562,675	100,00

Zu 3547. Codein.

Seit der Entdeckung des Codeins ſind mehrere andere Darſtellungs-Arten deſſelben bekannt gemacht worden.

Winkler (Repert. f. d. Pharm. XLV, 459) fällt aus dem kalt bereiteten Opiumauszug zuerſt durch Ammoniak das Morphin, dann durch ſalzſauren Kalk die Mekonſäure und endlich durch Bleieſſig die färbenden Beſtandtheile. Die vom Bleiniederſchlage durch Preſſen getrennte Flüſſigkeit wird filtrirt und aus ihr durch Schwefelſäure das überſchüſſige Blei entfernt. Der abermals filtrirten Flüſſigkeit ſetzt man einen Ueberſchuß von Aetzkali zu, und ſetzt die Miſchung der Luft aus, bis das überſchüſſige Kali Kohlenſäure angezogen hat und ſchüttelt es ſodann mit Aether, welcher das Codein auflöſt und beim Verdunſten zurückläßt. Merck (Ann. d. Pharm. XI, 279) behandelt das durch Natrum gefällte Morphin kalt mit Weingeiſt, ſättigt die geiſtige Tinktur vorſichtig mit Schwefelſäure, zieht den Weingeiſt ab, verdünnt den Rückſtand ſo lange mit kaltem Waſſer als Trübung erfolgt, filtrirt von Neuem, verdunſtet das Filtrat zur Syrupsconſiſtenz, übergießt nach dem Erkalten in einer geräumigen Flaſche mit Aether und überſchüſſiger Aetzkalilauge und ſchüttelt das Ganze ſtark. Die ätheriſche Flüſſigkeit iſt dann ſo geſättigt, daß das Codein nach wenigen Stunden herauskryſtalliſirt. Durch Verdunſten des Aethers und Be-

handeln des Rückſtandes mit Alkohol erhält man das Codein nach und nach ganz rein und von einem Oel getrennt, welches die Kryſtalliſation ſehr hindert.

Die neueſte Analyſe des Codeins iſt von Gregory (J. de Pharm. XXII, 302), welcher es zuſammengeſetzt fand aus:

60 At. Kohlenſtoff	2293,11	71,78
36 At. Waſſerſtoff	224,63	7,03
2 At. Stickſtoff	177,03	5,54
5 At. Sauerſtoff	500,00	15,65
	3194,77	100,00

Zu 3350. Narcein.

Das Narcein beſitzt nach Couërbe (Ann. de Ch. et de Phys. LV, 136) keine alkaliſchen Eigenſchaften und beſteht aus:

Kohlenſtoff	56,818
Waſſerſtoff	6,626
Stickſtoff	4,656
Sauerſtoff	31,900
	100,000

Es hat die Formel $C^{28} H^{20} Az^{1} O^{6}$.

Zu 3353. Mekonin.

Nach Couërbe's neueſter Analyſe (Ann. de Ch. et de Phys. LV, 136) beſteht es aus:

10 At. Kohlenſtoff	382,190	62,307
5 At. Waſſerſtoff	31,200	5,086
2 At. Sauerſtoff	200,000	32,907
	613,390	100,000

Zu 3369. Nicotin.

Das Nicotin wurde von Buchner auch in dem Samen und von E. Davy in der Wurzel des Tabaks aufgefunden.

Nach Liebig läßt ſich aus dem durch Deſtillation erhaltenen, an Ammoniak und Nicotin reichen Produkte das reine Nicotin gewinnen, wenn man dieſes Deſtillat mit geſchmolzenem Aetzkali ſättigt; indem ſich dieſes auflöſt, erwärmt ſich die Flüſſigkeit; unter ſtarkem

Aufbrauſen entwickelt ſich das in ſtarker Kalilauge beinahe unlösliche Ammoniakgas und das Nicotin ſcheidet ſich auf der Oberfläche der Flüſſigkeit als eine waſſerklare ölige Schicht ab.

Henry und Boutron-Chalard wollen das Nicotin, indem ſie ſelbes längere Zeit unter der Luftpumpe ließen, in Kryſtallen erhalten haben, welche an der Luft wieder ſchnell Feuchtigkeit anzogen und zerfloßen. Den Verdacht, daß das reine Nikotin freies Ammoniak enthalte, welchem es die baſiſchen Eigenſchaften verdanke, ſuchen ſie durch die Erfahrung zu zrrſtreuen, daß reines Nicotin, mit einer Chlorauflöſung zuſammengebracht, kein Gas entwickelt, während bald kleine Blaſen von Stickſtoff zum Vorſchein kommen, wenn nur Spuren Ammoniaks dabei ſind.

Dieſelben Chemiker haben mehrere Tabakſorten einer vergleichenden Prüfung auf ihren Nicotin-Gehalt unterworfen und dabei folgendes Reſultat erhalten:

Tabaksſorten.	Angewendete Menge.	Erhaltenes Nicotin.
Cuba	1000 Thl.	8,64 Thl.
Maryland	1000 „	5,28 „
Virginien	1000 „	10,00 „
Ile und Vilaine	1000 „	11,20 „
Lot	1000 „	6,48 „
Norel	1000 „	11,28 „
Lot und Garonne	1000 „	8,20 „
franz. Schnupf- und Rauchtabak	1000 „	3,86 „

Die Qualität der Tabake hängt alſo nicht ausſchließlich von der Quantität des darin enthaltenen Nicotins ab; es mag ſich hier verhalten, wie mit verſchiedenen Weinen, wovon die beſſern nicht immer die alkoholreichſten ſind. Das Nicotin iſt in gewiſſen Tabaken noch von einem beſondern aromatiſchen Princip begleitet, welches, eine Art Bouquet vorſtellend, der oder jener Tabakſorte den Vorzug geben kann.

Daß der verarbeitete Tabak weniger Nikotin enthält, als der rohe, wird nicht auffallen, wenn man von dem Vorgange, welcher während der Gährung der Tabaks-Blätter ſtatt findet, Kenntniß hat.

Werden nämlich die rohen Tabaksblätter, welche beſonders freie Säure, Eiweißſtoff, Schleim und gebundenes Nicotin enthalten, mit

Waſſer befeuchtet auf einander geſchichtet, ſo tritt Erwärmung ein, der Eiweißſtoff verwandelt ſich zum Theil in Ammoniak, welches zuerſt die freie Säure der Blätter neutraliſirt und dann ſelbſt überwiegend hervortritt. Ein Theil des Eiweißſtoffes wirkt zugleich als Ferment für den ſchleimigen Beſtandtheil der Tabakblätter und bildet daraus Eſſigſäure, welche einen großen Theil des aus dem Eiweißſtoff entſtandenen Ammoniaks ſättiget, und ſo die beträchtliche Menge eſſigſaures Ammoniak erzeugt, welches ſich im franzöſiſchen Schnupftabak findet. Indem nun anderſeits das durch die Gährung erzeugte Ammoniak als ſtärkere Baſis die Säure des Tabaks ſättiget, wird das Nicotin in Freiheit geſetzt und zum Theil durch die Gährungswärme verflüchtiget, weßhalb der Tabak von ſeiner natürlichen Schärfe und betäubenden Eigenſchaft bedeutend verliert, alſo milder und angenehmer wird.

Coniin.

Das mit der vorhergehenden Baſe ſehr analoge Coniin wurde in neuerer Zeit ſo gründlich ſtudirt, daß über ſeine Exiſtenz kein Zweifel mehr obwalten kann. Da aber der Verfaſſer ſich vorgenommen hat, darüber ſpäter zu ſprechen, ſo wollen wir hier das Nähere darüber nicht anführen.

Außer dieſen vegetabiliſchen Alkalien exiſtiren noch folgende, welche in der franzöſiſchen Ausgabe nicht angeführt ſind:

Colchicin.

Es findet ſich im Samen der Herbſtzeitloſe (Colchicum autumnale), woraus es von Geiger und Heſſe auf ähnliche Art, wie das Daturin dargeſtellt wurde. Es iſt kryſtalliſirbar, ſchmeckt bitter und ſcharf, aber nicht brennend, wie das Veratrin. Ebenſo bewirkt es auch kein Nieſen. Es iſt bei gelinder Wärme ſchmelzbar, aber nicht flüchtig; bei ſtärkerer Hitze verbrennt es unter Hinterlaſſung von Kohle. Vom Alkohol und Aether wird es aufgelöſt, ziemlich leicht aber auch vom Waſſer, wodurch es ſich ebenfalls vom Veratrin unterſcheidet.

Das Colchicin bildet mit Säuren neutrale Salze von bitterm und ſcharfem Geſchmacke, welche ſich leicht in Waſſer und Alkohol löſen und wie das freie Colchicin giftig wirken. Das ſchwefelſaure Salz und einige andere können kryſtalliſirt erhalten werden.

Aconitin.

Dieſe Baſis kommt in mehreren Species von Aconitum vor, und wurde von Heſſe entdeckt. Man kann ſie ſowohl aus dem Safte

der friſchen Blätter als auch aus den getrockneten Blättern darſtellen und zwar aus letztern auf eine ähnliche Weiſe, wie das Daturin.

Das Aconitin iſt in reinem Zuſtande gewöhnlich amorph, ſchwieriger erhält man es in Körnern kryſtalliſirt. Sein Geſchmack iſt bitter, ſcharf, nachher kratzend. In Alkohol und Aether iſt es leicht löslich, ſchwieriger in Waſſer; die Löſungen reagiren ſtark alkaliſch. Es iſt leicht ſchmelzbar und nicht flüchtig. Es wirkt giftig und hat die Eigenſchaft, auf kurze Zeit die Augenpupille zu erweitern. Die Salze des Aconitins kryſtalliſiren nicht, ſchmecken bitter und ſcharf; die meiſten davon ſind in Waſſer und Alkohol leicht löslich.

Corydalin.

Das Corydalin entdeckte **Wackenroder** in den Wurzelknollen von Corydalis bulbosa und fabacea. Um es zu erhalten, wird die getrocknete und grob gepulverte Wurzel mit ſchwefelſäurehaltigem Waſſer ausgezogen, und aus dem Auszuge das Corydalin durch ein Alkali niedergeſchlagen. Der getrocknete Niederſchlag wird mit Alkohol ausgezogen und von der alkoholiſchen Flüſſigkeit der größte Theil des Alkohols durch Deſtillation wieder gewonnen, der Rückſtand aber vollends zur Trockne verdampft und mit ſchwacher Schwefelſäure behandelt. Aus dieſer Auflöſung fällt man das Corydalin wieder durch ein Alkali und reinigt es vollends auf die gewöhnliche Weiſe.

Auch kann man dieſe Pflanzenbaſe aus dem ausgepreßten Safte der friſchen Wurzeln nach **Winkler** erhalten, wenn man denſelben mit Bleizucker verſetzt, aus der vom Bleiniederſchlage abfiltrirten Flüſſigkeit durch Schwefelſäure den Bleiüberſchuß entfernt und endlich das Corydalin durch Ammoniak fällt und weiter reiniget.

Das Corydalin iſt kryſtalliſirbar, faſt ohne Geſchmack, leicht löslich in Alkohol und Aether, ſehr wenig löslich aber in Waſſer. Auch in Alkalien iſt es löslich. Es reagirt alkaliſch und hat die ſonderbare Eigenſchaft, den Sonnenſtrahlen ausgeſetzt ſich grünlichgelb zu färben, welche Farbe es auch beim Schmelzen und in Auflöſungen annimmt. Bei erhöhter Temperatur wird es zerſtört und liefert Ammoniak.

Das Corydalin verbindet ſich mit Säuren zu bitter ſchmeckenden Salzen, wovon die im Waſſer löslichen theils kryſtalliſirbar, theils amorph ſind. Dargeſtellt wurden das ſalzſaure nicht kryſtalliſirbare Salz, welches mit Sublimat eine unlösliche Doppelverbindung eingeht, ein baſiſches kryſtalliſirbares und ein ſaures, gummiges, ſchwefelſaures und ein kryſtalliſirbares eſſigſaures Salz.

Bayerische Staatsbibliothek München

Galläpfelaufguß fällt das Corydalin, Salpeterſäure und conc. Schwefelſäure zerſetzen es.

Ferner giebt es noch mehrere als Pflanzenbaſen aufgeführte Stoffe, die noch ſehr mangelhaft unterſucht ſind und deren Exiſtenz problematiſch iſt. Dahin gehören:

Das Violin aus der Viola odorata, das Curarin aus dem Pfeilgifte, das Menispermin und Paramenispermin aus den Kockelskörnern, das Buxin aus dem Buchsbaume, das Guaranin aus den Früchten der Paullinia sorbilis u. ſ. w.

Alle dieſe Subſtanzen ſind auch für Künſte und Gewerbe von ſo geringem Intereſſe, daß man ſich vor der Hand mit der bloßen Anführung ihrer Namen begnügen kann. D. Ueberſ.

Bayerische Staatsbibliothek München

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Dumas, Jean-Baptiste André, / Alex, Gottl., / Engelhart, Johann Friedrich,

Handbuch der angewandten Chemie für technische Chemiker, Künstler, Fabrikanten und Gewerbetreibende überhaupt

Bd.: 5

Nürnberg (1837)

BHS II I 94-5
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10707904-2